HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	リン酸カルシウムの晶析反応を利用した下水中のリンの除去に関する研究
Author(s)	上甲, 勲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4323号
Issue Date	1993-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3073059
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51184
Type	doctoral thesis
File Information	000000267490.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

リン酸カルシウムの晶析反応を利用した

下水中のリンの除去に関する研究

平成4年7月

上甲勲

①

リン酸カルシウムの晶析反応を利用した
下水中のリンの除去に関する研究

平成４年７月

上　甲　　勲

目　　次

第１章　緒論
１．リン除去技術の現状と課題　01－01
２．本論文の構成および概要　01－08

第２章　リン酸カルシウムの晶析反応条件に関する研究　02－01
１．概説　02－01
２．リン酸カルシウムの析出反応　02－02
２．１　カルシウムイオン濃度とpHの影響　02－03
１）実験方法　02－03
２）実験結果と考察　02－04
２．２　リン酸カルシウムの過溶解度　02－06
１）実験方法　02－06
２）実験結果と考察　02－07
２．３　種晶の効果　02－08
１）実験方法　02－09
２）実験結果と考察　02－09
３．まとめ，引用文献　02－11

第３章　種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する研究　03－01
１．概説　03－01
２．リン鉱石の種晶効果　03－02
２．１　リン鉱石のリン除去性能　03－03
１）実験方法　03－03
２）実験結果と考察　03－05
２．２　化学組成と物性の影響　03－09
１）実験方法　03－09
２）実験結果と考察　03－09
３．　骨炭の種晶効果　03－12
１）実験方法　03－13
２）実験結果と考察　03－13
４．まとめ，引用文献　03－15

第４章　回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法に関する研究　04－01
１．概説　04－01
２．回分式晶析脱リン法　04－01
３．連続式晶析脱リン法－固定層式晶析脱リン法－　04－03
３．１　固定層式晶析脱リン法　04－04
１）実験方法　04－04
２）実験結果と考察　04－05
４．まとめ，引用文献　04－06

第５章　晶析脱リン装置設計のための反応速度論的研究　05－01
１．概説　05－01
２．反応次数と総括容量係数（K_{La}）　05－03
２．１　回分法による反応速度の検討　05－03
１）実験方法　05－03
２）実験結果と考察　05－03
２．２　連続式（カラム通水法）の反応モデルとK_{La}の求め方　05－06
３．水温の影響　05－08
１）実験方法　05－08
２）実験結果と考察　05－09
４．ｐＨの影響　05－10
５．K_{La}の経時変化　05－11
６．まとめ，引用文献　05－12

第６章　固定層式晶析脱リン装置の開発研究　06－01
１．概説　06－01
２．上向流式晶析脱リン装置　06－02
２．１　種晶の粒径の影響　06－03
１）実験方法　06－03
２）実験結果と考察　06－03
２．２　空塔速度（SV）の影響　06－04
１）実験方法　06－04
２）実験結果と考察　06－05

２．３　ＳＳの影響　06－06
１）実験方法　06－06
２）実験結果と考察　06－07
２．４　原水リン濃度の影響
－濃度変動対策としての平滑化処理法の検討－　06－07
１）原水リン濃度と晶析反応条件の関係　06－08
２）実験方法　06－09
３）実験結果と考察　06－10
２．５　上向流流動化による洗浄の影響　06－12
１）実験方法　06－12
２）実験結果と考察　06－13
３．晶析反応操作条件と晶析率　06－14
１）実験方法　06－15
２）実験結果と考察　06－16
４．パイロット・プラントによる実用化試験　06－18
１）パイロット・プラントの概要と運転条件　06－18
２）運転結果および考察　06－19
ａ．晶析反応条件とするための消石灰の添加量　06－19
ｂ．リン除去性能
－パイロット・プラントＡの運転結果　06－21
ｃ．晶析反応操作条件と晶析率
－パイロット・プラントＢの運転結果－　06－22
５．まとめ，引用文献　06－25

第７章　晶析脱リン反応に影響をおよぼす水質因子に関する検討　07－01
１．概説　07－01
２．アルカリ度の影響　07－02
１）実験方法　07－02
２）実験結果と考察　07－04
３．硫酸イオン濃度の影響　07－10
１）実験方法　07－10
２）実験結果と考察　07－11

４．マグネシウムイオン濃度の影響 07－12
１）実験方法 07－13
２）実験結果と考察 07－14
５．フッ素イオンの影響 07－16
１）実験方法 07－16
２）実験結果と考察 07－17
６．まとめ，引用文献 07－20

第８章　性能の劣化した種籾の賦活法に関する研究開発 08－01
１．概説 08－01
２．塩素処理法による賦活効果 08－02
１）実験方法 08－02
２）実験結果と考察 08－04
３．消石灰液処理法による賦活効果 08－06
１）実験方法 08－07
２）実験結果と考察 08－08
４．酸性溶液処理法による賦活効果 08－10
１）実験方法 08－11
２）実験結果と考察 08－12
５．加熱処理による賦活効果 08－14
１）実験方法 08－14
２）実験結果と考察 08－15
６．色度成分の抽出による賦活効果 08－17
１）実験方法 08－17
２）実験結果と考察 08－18
７．まとめ，引用文献 08－22

第９章　人工脱リン剤の開発 09－01
１．概説 09－01
２．脱リン剤の調整方法に関する考え方 09－02

３．サンゴ化石表面へのリン酸カルシウムの晶析 09－02
１）実験方法 09－03
２）実験結果と考察 09－04
４．人工脱リン剤の調整条件の検討 09－08
１）実験方法 09－09
ａ．脱リン剤の調整法 09－09
ｂ．脱リン剤の性能測定 09－10
２）実験結果と考察 09－10
ａ．担体の影響 09－10
ｂ．リン担持量の影響 09－12
ｃ．リン含浸処理におけるpHの影響 09－12
ｄ．アルカリ処理条件の影響 09－13
５．人工脱リン剤のリン除去性能 09－13
６．まとめ，引用文献 09－14

第１０章　結論 10－01

第1章 緒　　論

第１章　緒論

１．リン除去技術の現況と課題

近年の我が国の公共用水域の水質汚濁の状況をみると，後背地に大きな汚染源を有する湖沼，内海，内湾等の閉鎖性水域で，藻類その他の水生生物が増殖繁茂し，その水質が累進的に悪化するという，いわゆる富栄養化現象の進行が著しい[1)]。平成３年度の環境白書（環境庁編，大蔵省印刷局発行）でもこのような公共用水域での富栄養化の状況は大幅な改善がみられていないことが報告されている。

従来，富栄養化現象とは，湖沼や人工湖の生物学的生産力が栄養物質の流入により増大し生産性が高まることを意味していた[2)]。しかし現在では，様々な原因によって栄養塩物質濃度が増加し，これを利用して光合成を行う藻類や水生植物（１次生産者）が異常に繁殖する現象を意味するようになってきた[3,4)]。

富栄養化の進行に伴い，公共用水域での水質が悪化し，湖沼においては透明度の低下や水色の変化による美観の劣化のほか，水道における沪過障害や異臭味問題，毒性の発現など，また，海域においては赤潮による漁業被害など，種々の障害が発生している。

富栄養化を抑制するためには，１次生産者の増殖速度を支配している物質の濃度を低下させる必要がある。我が国の水域には，窒素およびリン以外の物質は，１次生産者である藻類や水性植物などが増殖するのに必要としている十分量が存在していることが知られており，多くの水域における１次生産者の増殖制限物質は，窒素およびリンであると推定されている[5~8)]。

現在，問題となっている公共用水域での富栄養化の進行は，その多くが生活排水系，産業排水などの人為的な栄養塩類の供給によるものであり，下水および生活排水などに含まれる窒素およびリンを除去する必要がある。

従来，我が国の下水処理の目標は処理水中の生物分解性有機物（BOD)や懸濁物質(SS)を低下させることにあった。この処理目標は，下水の生物処理の主流である活性汚泥法の運転および維持管理が適切に行われるようになったことから，現在ではおおむね達成されている。しかしながら，下水中に含まれる窒素およびリンの除去率はいずれも30%程度であり，処理水に含まれる窒素，リンなどが下水放流先の湖沼，内湾，内海などの閉鎖性水域において水の華，赤潮などの藻類の異状増殖，すなわち富栄養化現象を引き起こす主因となっている[9,10]。このため，下水２次処理水中の窒素，リンなどの栄養塩類を除去するための対策を実施していく必要がある。窒素，リンの両方を除去することができれば理想的であるが，富栄養化は窒素，リンのどちらが不足しても進行しないことから，窒素またはリンのどちらかに焦点をあてて除去することによっても富栄養化現象を防止できる。また，ある種の藍藻類は大気中の窒素を固定し，水域への窒素の供給とは関係なく増殖できるため，富栄養化現象の防止には廃水中のリンの除去が極めて重要であるといわれている[11,12]。

従来から検討されているリンの除去法は，生物学的処理法と物理化学的処理法とに大別でき，それぞれ次のように細分化できる。

生物学的処理法には，嫌気・好気の活性汚泥法によるリン除去法[13]がある。生物学的リン除去法の基本フローは，微生物が好気状態でリンを取り込む前に汚泥を一度嫌気状態にし，流入水の有機物の存在下で汚泥に含有されているリンを放出させ，その後好気状態にするとリンの取り込み量が著しく増加するという現象を応用したものである。本法は，既設の標準活性汚泥法のエアレーションタンクの前端部に嫌気槽を設けることにより対応でき，薬品が不要であるなどの利点があるが，汚泥処理工程で嫌気状態になるとリンを再び水中に放出するため，再度，リンの固定化処理プロセスを加えなければならないという問題がある。

物理化学的処理の代表的な方法としては，アルミニウム塩や鉄塩あるいは石灰などのカルシウム塩とリンを反応させて除去する凝集沈殿法[14~16]，鉄塩等の凝集剤を添加した後，砂やアンスラサイト等の粒状沪材の充填層に通水してリンを除去する接触沪過法[17]，活性アルミナの充填層に通水して除去する吸着法[18]，陰イオン交換樹脂の充填層に通水して処理するイオン交換法[19]，オルトリン酸塩を核とするリン除去法[20,21]などがある。また，粘土鉱物質や合成シリカ・アルミナを用いたリンの吸着実験に関する報告もある[22~24]。

これらの方法の中で最も一般的に使われている方法は，活性汚泥法のエアレーションタンクにアルミニウム塩や鉄塩などの凝集剤を添加してリン除去を行う，凝集剤添加活性汚泥法[25,26]である。しかし，凝集沈殿法はリンの除去に伴って多量のリン含有汚泥が生成するという問題がある。接触沪過法もリンの除去に伴うリン含有汚泥の生成の問題が残っている。また，吸着法とイオン交換法はいずれも再生操作時に高濃度のリン含有排水が発生するという問題がある。

このように，従来から検討されているすべてのリンの除去法は，分離プロセスで生じるリン含有排水中のリンを固定化するための付加的プロセスを必要としている。

Zoltek(1973[20] , 1974[21]) によって検討されたオルトリン酸塩を核とするリン除去法は汚泥問題の生じないリン除去法として注目されるが，オルトリン酸塩として用いたリン鉱石のリン除去能力に限界があり，リン鉱石を充填したカラム容積のわずか18倍程度の水量しか処理できない。そのため，実用化にはほど遠い成果ではあるけれども，汚泥を発生しない処理法という意味では画期的なものと考えて良い。

Zoltek(1973[20] , 1974[21]) の行ったオルトリン酸塩（リン鉱石）を核とするリン除去の基本機構は，ヒドロキシアパタイトを主成分とするリン鉱石表面へのリン酸カルシウム塩の生成・析出の連続反応である。

FergusonとJenkins (1970[27] , 1971[28]) らは廃水中のリン除去を目的とした研究結果から，水中のリンをリン酸カルシウム塩として析出させて沈殿除去する反応において，種晶添加法が反応を促進するのに効果的であることを報告している。さらに，通常の活性汚泥処理プロセスのエアレーションタンクに石灰を添加してリンと反応させ，反応生成物（沈殿汚泥）を返送して再び反応に関与させる方法も提案している（1973[29] ）。しかし，FergusonとJenkins らの研究は活性汚泥処理プロセスへ石灰を添加することによって生ずる種晶効果を確認したにとどまり，薬品添加活性汚泥法の機構を論じたに過ぎない。また，リン除去反応に伴って生成する含リン汚泥処理の問題が残されている。

Nancollas,G.H.らの，種晶を加えた水中からのリン酸カルシウムの晶析現象の検討は，本研究の基本的な問題についての先駆けと考えて良いであろう。ただし，彼らの研究は水中のリンの除去を目的としたものではなく，生体系でのヒドロキシアパタイトの種晶表面へのリン酸カルシウム結晶の成長機構についての解明が中心となっている（1968[30] , 1970[31] , 1974[32, 33] , 1976[34] , 1979[35] ）。

この時期，他に晶析現象を利用した水処理技術として，用水の軟化処理に炭酸カルシウムの晶析現象を利用した処理がGraveland （1961[36] , 1980[37] ）らによってなされているだけで，下水中のリン除去を目的にした研究はZoltek(1973,1974) の行ったオルトリン酸塩（リン鉱石）を核とするリン除去法に関する先駆的な研究以外には見られない。

筆者は，このような時期の1978年から，下水２次処理水中のリンを高効率で除去する目的で，生成汚泥の２次的な処理処分をまったく伴わない画期的なプロセスとして，リン酸カルシウムの晶析反応を用いる脱リンプロセスを開発し，実用化することを課題として研究を開始し，1981年に実装置化した。

前述のようにZoltek(1973[20] , 1974[21]) は，オルトリン酸塩（リン鉱石）を核とするリン除去法によって反応生成物としての汚泥を発生させないでリンを除去できるプロセスの原理的な提案をしているが，長期間にわたって安定した処理効果を達成するための晶析反応プロセスの提案にまでは至っていない。また，リン除去反応の核として用いたリン鉱石の物理化学的性質とリン除去性能の関係についても系統的な研究は行っていない。

本研究では，晶析脱リン反応操作を連続的に安定して行うプロセスを考案し，その反応を支配する晶析脱リン反応条件と種晶効果の関係を明らかにし，さらに種晶の物理化学的性質のリン除去性能に及ぼす影響を明らかにして，新しい種晶の開発にまで進もうとするものである。

本研究では，リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリン除去法において，長期間にわたって安定した処理効果を持続させるための連続反応メカニズムの明確化を第１の課題とした。

晶析現象を利用した水処理技術として炭酸カルシウムの晶析現象を利用した用水の軟化に用いられている装置は流動層式晶析反応装置である（1961[36] , 1980[37] ）。下水２次処理水のリンの除去を目的とする場合，下水の水質や下水道分野への適用性を考慮した晶析反応装置とする必要がある。下水の高度処理装置としての晶析脱リン装置の開発を本研究の第２の課題とした。

下水２次処理水を適用対象とした場合，下水処理場の立地の違いによって流入水質が様々に異なる。様々な組成をもった廃水に対して晶析脱リン法を適用する条件を設定するためには，晶析脱リン反応に及ぼす諸水質因子の影響を明らかにする必要がある。本研究の第３の課題である。

下水中には，重炭酸，炭酸イオンなどのアルカリ度成分や，硫酸イオン，マグネシウムイオンなどの無機イオン類，それに，各種有機物，SS成分など，種々雑多な物質が含まれている[38] 。このような系からリン酸カルシウムの結晶を析出させる場合，結晶表面の汚染によってリン除去性能が低下することが予想できる。したがって，性能の低下した種晶を賦活するための有効な手段を確立しておくことが，晶析脱リン法を実用化するうえで極めて重要となる。性能の劣化した種晶の賦活法の開発を本研究の第４の課題とした。

晶析脱リン法の種晶としてリン鉱石のような天然資源を用いた場合，成因によって化学組成や物性が異なる[39~42]。我が国の場合には，リン鉱石はそのほとんどを海外各地域からの輸入に依存しているので，脱リン性能の良い脱リン剤（種晶）を安定して確保するためには，性能の良い人工脱リン剤の開発が望まれる。晶析脱リン法に用いる人工脱リン剤の開発を本研究の第５の課題とした。

以上，下水２次処理水中のリンを除去する合理的な処理技術の開発と実用化を目的として，リン酸カルシウムの晶析現象を利用した脱リン技術についての５つの課題をとりあげ本論文を構成した。

２．本論文の構成および概要

本研究は，下水２次処理水を対象とし，リン酸カルシウムの晶析現象を利用した，リン除去反応に伴う汚泥発生の無い新しい高効率のリン除去法の開発と実用化を主題とし，５つの研究課題を挙げて系統的な研究を行っている（図１）。

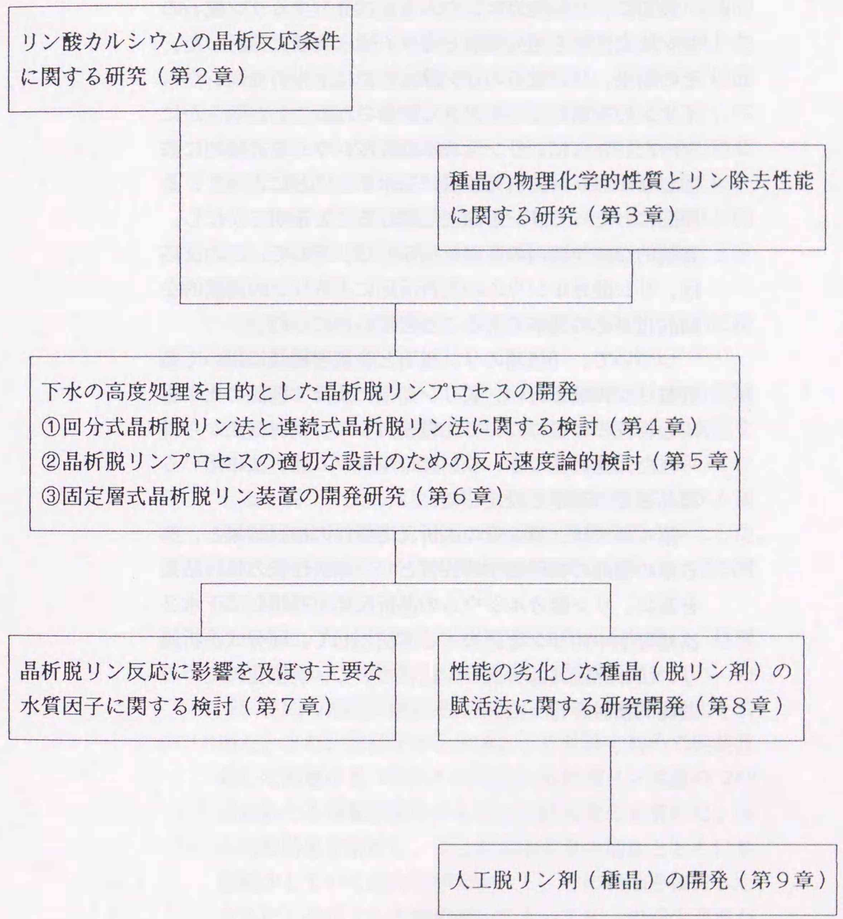
論文の構成および概要は次のようである。

第１章は緒論であり，研究の意義と内容を概説している。

第２章では，水中からのリン酸カルシウムの析出反応を取り上げ，水中のリンをリン酸カルシウムの晶析反応を利用して除去するための基本的な反応条件について下水２次処理水の水質を考慮して検討した。

下水２次処理水中のリン酸イオンをカルシウムイオンと反応させてリン酸カルシウムの結晶を析出させるための条件（過溶解度曲線）をリン濃度とカルシウムイオン濃度およびpHの関係として表現できることを明らかにした。また，リン酸カルシウムの溶解度と実験より求めた過溶解度の関係からリン酸カルシウムの準安定域を特定した。さらに，ここで特定した準安定域の条件でヒドロキシアパタイトの粉末結晶を種晶として添加すると，水中のリン酸イオンは晶析反応によって種晶表面に析出除去できるため，従来の石灰凝集沈殿法（不安定域処理）でみられるような凝集反応生成物としての汚泥を発生させない一種の造粒操作で，リンを結晶体として分離する可能性を明らかにした。

図１　リン酸カルシウムの晶析反応を利用した
下水中のリン除去に関する研究



第３章では，種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する実験的検討を行い，種晶のリン除去特性を明らかにした。

最初に，リン酸カルシウムを主成分とするリン鉱石のリン除去性能を回分実験とカラム通水実験で検討した。その結果，リン鉱石のリン除去性能は水中のカルシウムイオンの有無によって大きく影響されることが明らかになった。さらに，リン含有水にカルシウムを連続的に添加しながらリン鉱石充填層に通水することによって，長期間にわたってリンを除去し続けることを明らかにし，連続的な操作適用の基礎を提示した。そして，この反応は，リン酸カルシウムの晶析反応によるリンの連続的な結晶化がその基本であることを明らかにした。

つづいて，６種類のリン鉱石と骨炭を種晶に用いて晶析脱リン実験を行い，脱リン効果に及ぼす種晶の化学組成と物性の影響について比較検討した。検討結果から得られた知見に基づき，リン酸カルシウム晶析法に用いる種晶選定の基準を設定した。

第４章では，第２章の晶析反応条件の検討結果と，第３章の種晶の物理化学的性質とリン除去性能の検討結果を基に，リン酸カルシウムの晶析反応を利用して下水２次処理水中のリンを除去する方法として，回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法について，装置化のための基礎的検討を行った。

最初に，晶析脱リン操作条件の概念を示し，従来の凝集沈殿法（不安定域処理）のように反応生成物としての汚泥を発生させずにリンを除去するための反応装置について，適当と考えられる回分式と連続式の双方の理論的考察を行った。その結果，種晶を固定床として充填した連続式晶析脱リン法が望ましいと判断し，本研究では固定層式晶析脱リン法について検討を行うこととした。ベンチスケールの実験結果より，種晶の粒径を下水の高度処理に適用している沪過装置の沪過砂程度の粒径（0.5～1.0 mm）とした固定層方式とすることによってリンの除去と同時に懸濁物質（SS）の除去も可能となることを明らかにした。

第５章では，晶析脱リン装置の適切な設計のために反応速度論的検討を行った。

最初にベンチスケールでの回分法と連続法による実験を行い，得られた結果から晶析脱リン反応の反応次数を明らかにし，総括容量係数：K_{La}を求めた。つづいて，水温と脱リン反応速度の関係を合成水を用いたカラム通水実験により検討し，K_{La}と水温の関係を明らかにした。また，回分実験とカラム通水実験結果からK_{La}とpHの関係を定量化した。

さらに，下水処理場の活性汚泥処理水を対象に，処理水量 240m³ /d規模の装置による実証的研究を行い，約250日間の連続実験結果を解析してK_{La}の経時変化を求めた。また，生活廃水を対象として世界で初めて実装置化した処理水量 480m³ /d規模の晶析脱リン装置の 280日にわたる運転結果からもK_{La}の経時変化を求めた。得られた結果を解析し，K_{La}が通水倍量の増加とともに単調減少していく傾向を明らかにし，その原因を検討した。さらに，適用する水質の違いによってK_{La}の減少速度が異なることも明らかにした。

第６章では，粒状の種晶を充填した固定層式晶析脱リン装置の実用化の検討を行った。

最初に，固定層式晶析脱リン装置の水流方向について検討し，晶析脱リン反応速度の大小，固定層の洗浄の難易などから上向流式操作が適切であると判断し，本報では，上向流式操作を装置化の基本とした。

ベンチスケールでのカラム通水実験で，種晶粒径と処理水質の関係を求め，粒径が小さいほどリンの除去性能が高くなる関係を得た。次に，種晶充填層に通水処理する際の通水速度（SV）の処理水リン濃度に与える影響を検討し，SV条件から求めた接触時間と処理水リン濃度の関係を明らかにした。また，下水活性汚泥処理水中の懸濁物質（SS）が晶析脱リン反応に及ぼす影響について比較確認実験を行い，下水活性汚泥処理水を直接晶析脱リンする方式が適用できることを明らかにした。

さらに，晶析脱リン法における原水リン濃度の影響を考察し，リン濃度が変動する場合においても，第２章で特定した晶析脱リン反応条件，すなわち準安定域で種晶と接触させるためのリンの平滑化処理法について検討した。その結果，リン吸着剤のリン吸脱着現象を利用した方式が有効であることを明らかにした。

また，種晶充填層の沪過作用で充填層に捕捉されたSS除去のための充填層の洗浄条件について比較検討した。その結果，安定した処理効果を達成するためには，リン濃度の低い処理水を用いて洗浄する必要があることを明らかにした。さらに，晶析反応条件と晶析率の関係をカラム通水実験で検討し，第２章で特定した晶析反応条件に基づいて操作することによって，リンの大部分を晶析反応で除去できることを明らかにした。

さらに，実験室での実験結果から得られた知見に基づき，50m^3/d規模と 240m^3/d規模の上向流式晶析脱リン装置のパイロット・プラントを設計し，水質の異なる下水処理場に設置して実証実験を行って，その有効性を確認した。

第７章では，晶析脱リン反応に及ぼす水質因子の影響について検討した。アルカリ度（特に重炭酸イオン），硫酸イオン，マグネシウムイオン，およびフッ素イオンの影響について，回分実験とカラム通水実験の両面から検討し，リン酸カルシウムの結晶成長の観点からその影響を考察した。

第８章では，本法の長期間の連続運転の際に明らかとなった種晶の脱リン性能の劣化原因について考察し，性能の劣化した種晶の賦活法を検討した。その結果，塩素処理による種晶表面の有機物汚染除去法，消石灰処理による種晶の熟成処理法，酸性溶液による結晶表面の活性点増加処理法，加熱処理による有機物の燃焼除去と結晶成長賦活処理法，種晶表面に付着した色度成分の抽出除去による賦活法などが有効であることを明らかにした。

第９章では，第３章の物理化学的性質とリン除去効果についての知見に基づき，性能の良い脱リン剤（種晶）を安定して確保することを目的に人工脱リン剤の開発を行った過程を示す。

従来のリン鉱石を脱リン剤に用いた場合の結果について考察し，人工脱リン剤調整方法の基本的な考え方を明らかにした。

人工脱リン剤の母材としては，国産資源として豊富なサンゴ化石と天然ゼオライトが使用できること，特に天然ゼオライトを用いた場合に実用的に十分と思われる脱リン性能を示す脱リン剤を調製できることを明らかにした。さらに，人工脱リン剤の脱リン性能の持続性について評価し，長期間にわたって安定した処理性能を示すことを連続実験結果から明らかにした。

以上，本研究で取り上げた問題は，今日，我が国の環境保全上最も重要な課題である閉鎖性水域における富栄養化防止技術に資するものであり，リン除去反応に伴う汚泥発生量の極めて少ない晶析脱リン技術の基礎の確立と実装置の開発にかかわる一連の研究である。

引用文献

１）坂本充：“富栄養化と生物生産”用水と廃水，15(1),25(1973).

２）村上彰男：“赤潮と富栄養化”p101，公害対策技術同友会(1976).

３）須藤隆一：“廃水処理の生物学”p638，産業用水調査会(1977).

４）須藤隆一，桜井敏郎，森忠洋，岡田光正　編集：“富栄養化対策総合資料集”，p37，サイエンスフォーラム発行（１９８３）.

５）Sawyer,C.N. ：“Causes Effects and Control of Aquatic Growths ” Jour. WPCF, 34, 279(1962) .

６）Schindler,D.W.：“Evaluation of Phosphorus Limitation in Lakes” Science , 195,260-262(1977) .

７）西條八束：“内湾の富栄養化－三河湾の場合”用水と廃水，15(1),9(1973) .

８）南部祥一，国包章一，G.Fred Lee, Walter Rast, Anne Jones ：“湖沼および貯水池における栄養塩負荷と富栄養化の関係に関する新しい評価手法”水質汚濁研究，1(3),157(1978).

９）合田健：“富栄養化の防止を目的とした下水処理”用水と廃水，15(1), 95(1973).

１０）須藤隆一，稲森悠平：“下水からの窒素およびリン除去の意義と処理技術の動向”下水道協会誌，20(230),12(1983).

１１）日本化学会訳編：“環境浄化の化学”，p111-112，丸善(1973).

１２）Clair N.Sawer ：“Some New Aspects of Phosphates in Relation to Lake Fertilization” Sewage and Industrial Waters, 24(6),768(1962) .

１３）深瀬哲朗，柴田雅秀，宮地有正：“生物的リン除去法の機構に関する基礎的検討”水質汚濁研究，5(6),309-317(1982).

１４）S.K.Malhatra, G.Fred Lee and G.A.Rohlich：“Nutrient Removal from Secondary Effluent by Alum Flocculation and Lime Precipitation” Int.J.Air Wat.Poll. , 8, 487-500, Pergamon Press(1964).

１５）James Leckie and Warner Stumm ：“Phosphate Precipitation ” Water Quality Improvement by Physical and Chemical Processes, 237-249 , University of Texas Press(1970) .

１６）Russell L.Culp and Gordon L.Culp：“Advanced Wastewater Treatment ”，17-35，Litton Educational Publishing(1971).
１７）Michael Kavanaugh,Jakob Eugster,Anton Weber,Markus Boller ：“Contact Filtration for Phosphorus Removal ” Jour.WPCF.,October，2157(1977).
１８）Lloyd L.Ames,Jr.,and Robert B.Dean：“Phosphorus Removal from Effluents in Alumina Columns” Jour.WPCF,42(5),R161(1970).
１９）J.Gregory and R.V.Dhond ：“Wastewater Treatment by Ion Exchange” Water Research，6，681-694(1972).
２０）Zoltek,J.Jr.，：“Orthophosphate and Phosphate Rock ” Ph.D.thesis，Calf.Inst. of Tech.,Pasadena,Calif.(1973) .
２１）Zoltek,J.Jr.，：“Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation ” Jour.WPCF ，46(11),2498-2520(1974).
２２）福田尚二，古谷征男，森正樹，三浦薫：“膠質土（鹿沼土）吸着によるリン酸塩の除去”水処理技術，19(11),1029(1978) .
２３）大久保俊治，松本順一郎：“土への栄養塩類の吸着特性”工業用水，(275)，16(1981).
２４）Shuzo Tokunaga and Jiro Shiokawa：“Adsorption of Orthophosphate on a Synthetic Silica-Alumina ” Bull.Chem.Soc.Jpn.,53(2),402-406(1980).
２５）安中徳治，当田至：“エアレーションタンクへの硫酸バンド添加によるリンの除去”用水と廃水，20(1),78(1978).
２６）冨士元英二，古屋昇，稲森悠平：“富栄養化に及ぼす下水および生活廃水の影響”日本水処理生物学会誌，16(1・2),11(1980) .
２７）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Stumm,W. ：“Calcium Phosphate Precipitation in Wastewater Treatment ” Water,67(107),279(1970) .
２８）Jenkins,D.,Ferguson,F.,Arnold,B.：“Chemical Processes for Phosphate Removal ” Water Reseach，Pergman Press,5,369-389(1971).
２９）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Eastman,J. ：“Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values” Jour.WPCF,45(4),620(1973) .
３０）Nancollas,G.H.：“Kinetics of Crystal Growth from Solution” Journal of Crystal Growth,34，335-339(1968) .

３１）Nancollas,G.H.：“The Growth of Hydroxyapatite Crystals ” Archs oral Biol.,15,731-745(1970) .
３２）Nancollas,G.H.,Tomazic,B. ：“Growth of Calcium Phosphate on Hydroxyapatite Crystals，Effect of Supersaturation and Ionic Medium” J.Phys.Chem..78(22),2218(1974).
３３）Tomazic,B. and Nancollas,G.H. ：“The Seeded Growth of Calcium Phosphates. Surfase Characterization and the Effect of Seed Material” J.Colloid and Interfase Sience,50(3),451(1975).
３４）Nancollas,G.H.,Wefel,J.S. ：“Seeded Growth of Calcium Phosphate：Effect of Different Calcium Phosphate Seed Material ” J.Dent.Res.，55(4),617(1976) .
３５）Koutsoukos,P.，Amjad,Z. Tomson,M.B.，and Nancollas,G.H. ：“Crystallization of Calcium Phosphates. A Constant Composition Study ” J.American Chemical Society，102：5 February 27,1554(1980).
３６）Nordel,E. ：“Water Treatment for Industrial and Other Uses ”，Second Edition，504-507,Reinhold Publishing Co.,New York(1961).
３７）Graveland,A ：“Water Softening by Crystallization” Aqua,2,3(1980).
３８）建設省土木研究所下水道研究室：“下水処理施設設計の合理化に関する調査報告書（４）－第２回全国下水処理場現場調査報告－”土木研究所資料第819 号（1972）.
３９）Meller：“Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry ”，Volume Ⅷ，Supplement Ⅳ，Phosphorus，p60(1971) .
４０）野口達彦，細井卓二，樫村脩：“リン鉱石の物理化学的性質と反応性”，工業化学雑誌，64(11),1892(1961) .
４１）安藤淳平，松野清一，渡辺辰雄：“リン鉱石の構造とク溶性”工業化学雑誌，67(12),2014(1964) .
４２）安藤淳平，松野清一，西山秀作：“リン鉱石の酸との反応性”工業化学雑誌，69(1),12(1966).

第2章　リン酸カルシウムの晶析反応条件に関する研究

第２章　リン酸カルシウムの晶析反応条件に関する研究

１．概説

一般に晶析現象は液相または気相から結晶物質を生成する現象で，化学工業の分野では主として固液間における操作が対象として扱われ，肥料製造工業をはじめ，製塩，精糖，有機無機工業薬品，アルミナ工業など広範な化学工業の分野で造粒と精製分離を目的として用いられている[1,2]。

晶析操作は過飽和溶液中から結晶を析出させる反応操作であるが，過飽和度の違いによって，反応系に種晶が存在しなくても新しい結晶の発生する不安定域と，種晶がなければ結晶が析出しない準安定域とがある。この不安定域と準安定域との境界が過溶解度として表されている[1,15,16]。

晶析反応においては，実際に操作する過飽和度と過溶解度との関係で結晶の析出の状態が異なってくるため反応条件の設定が重要となる。

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリン除去方法においては，水中のリン酸イオンをカルシウムイオンと反応させてリン酸カルシウムの結晶を析出させるための条件の設定が最も重要であると判断した。

本章では，水中のリンをリン酸カルシウムの結晶として析出させるための反応条件について検討した。特に下水の水質を考えて，リン酸カルシウムの析出反応に及ぼす諸因子のうち①カルシウム濃度とｐＨの影響について検討した。さらに，②リン酸カルシウムの溶解度と過溶解度の関係を求めて準安定域を特定した。また，これらの結果をもとに③種晶の効果についても検討した。

２．リン酸カルシウムの析出反応

水中のリン酸イオンはカルシウムイオンと反応してリン酸カルシウムの沈殿を生成する[3~5]。水溶液から生成する難溶性リン酸カルシウム化合物には次のような各種形態が知られている[17,18,19]。

$Ca_5(OH)(PO_4)_3$: Hydroxyapatite (HAP) $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$

$Ca_4H(PO_4)_3$: Octacalcium phosphate (OCP) $Ca_8H_2(PO_4)_6$

$Ca_3(PO_4)_2 \cdot mH_2O$: Tricalcium phosphate (TCP)

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$: Dicalcium phosphate dihydrate(DCPD)

$CaHPO_4$: Dicalcium phosphate (DCP)

上記 5種の形態の中で最も溶解度の小さいのはヒドロキシアパタイト(HAP) であるが，水中から沈殿を生成する場合はpHやカルシウムイオン濃度などの反応条件の違いによって生成する形態が異なってくる[11,17,18]。したがって生成するリン酸カルシウムの形態の違いによってリンの除去効果も異なってくると考えられる。ここでは下水２次処理水中のリン除去を目的とした場合のリン酸カルシウムの析出反応条件とリン除去効果について検討した。

２．１　カルシウムイオン濃度とｐＨの影響

本節では，リン酸カルシウムの沈澱生成に対するリン濃度とカルシウム濃度およびpHの関係を求めた[6,7]。

１）実験方法

リンとカルシウムイオン濃度既知の水溶液のpHを調整し，20℃で 1時間反応後のリン酸イオン濃度とカルシウムイオン濃度を測定する方法で検討した。

ａ．下水２次処理水による実験

下水２次処理水をビーカーに採り，これに塩化カルシウム（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$）特級試薬の水溶液を数水準で一定量添加後，水酸化ナトリウム（NaOH）特級試薬の水溶液で所定のpHに調整し，20℃の恒温水槽中で反応させた。 1時間後に0.22μｍ のミリポアフィルタで吸引沪過し，沪液についてリンとカルシウム濃度の測定を行い，減量を結晶の析出分とした。

水質分析は工場排水試験方法（JIS K0102)に基づいて行った。

ｂ．合成水による実験

蒸溜水に炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）１級試薬の水溶液を用いて，総アルカリ度が100 ㎎/lとなるように添加し，さらにリン酸一ナトリウム（$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$）１級試薬の水溶液を用いて所定のリン濃度に調整した。以後ａ．と同様の操作を行った。

２）実験結果と考察

図02-01
図02-02
表02-01

下水２次処理水を用いて測定したリン酸カルシウム析出反応におけるリン濃度とカルシウム濃度およびpHの関係を図02-01 に，また合成水を用いて測定した結果を図02-02 に示す。さらに，図02-01 および図02-02 に示した実験結果から，各反応条件におけるリンとカルシウムの減少量の質量比を求めて表02-01 に示す。

リン濃度は，あるpH以上になると減少し始め，pHが高くなるにしたがってリン濃度は低くなる。また，リン濃度はカルシウム濃度が高くなるほど低くなり，リン濃度の減少に伴ってカルシウム濃度も減少した。

一方，リンが減少し始めるpHは，カルシウム濃度が高いほど低くなり，カルシウム濃度が同一の場合には，原水リン濃度が高いほど低くなる傾向を示した。

リン酸カルシウム化合物の 4種の形態；HAP,OCP,TCP,DCPD(DCP) の組成中のカルシウムとリンの質量比は次の通りである[20]。

HAP　　：5CA/3P＝2.15（モル比；5/3 ＝1.67）
TCP　　：3Ca/2P＝1.93（モル比；3/2 ＝1.50）
OCP　　：4Ca/3P＝1.72（モル比；4/3 ＝1.33）
DCPD(DCP)：1Ca/1P＝1.29（モル比；1/1 ＝1.00）

表02-01 より，各反応条件におけるリンとカルシウムの減少量の比：ΔCa／ΔP はリンが減少し始めるpH領域では1.5 ～2.0 となっているが，pHが高くなるにしたがってこの比は2.15より大きくなり，同じpHでは反応時のリン濃度に対するカルシウム濃度の比：Ca/Pが大きいほど増加している。

水溶液から生成するリン酸カルシウム化合物の形態は，pH 4～6 ではDCPD： $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ または DCP： $CaHPO_4$，pH 6～7 ではOCP ：$Ca_4H(PO_4)_3$，pH≧ 7では非化学量論的 HAP（一般示性式例：$Ca_{10-z}(HPO_4)_z(PO_4)_{6-z} \cdot (OH)_{2-z} \cdot nH_2O$ ；$z = 0 \sim 1$，$n = 0 \sim 2$ ）または非晶質リン酸カルシウム TCP：$Ca_3(PO_4)_2 \cdot mH_2O$，$m = 3 \sim 4.5$ であるとされている[21]。また，pH 4.5以下ではDCPDが，pH 4.5以上では HAP：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ が安定相であり，OCP や TCPは準安定相であることが知られている[17,21,22]。

従来，廃水中からのリン酸カルシウムの沈殿生成反応は，pH 8以上では次に示すヒドロキシアパタイト生成反応として表せられることが報告されている[5]。

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O \quad \cdots (2\text{-}1)$$

式－(2-1) で表されるリンとカルシウムの反応質量比は，5Ca/3P＝2.15（モル比だと 5/3＝1.67）となる。

一方，$Ca^{2+} - PO_4^{3-} - HCO_3^- - H_2O$ 系においては，pH 9～10.5の領域で，式－(2-1) のヒドロキシアパタイトの生成反応と炭酸カルシウム（カルサイト）の生成反応が競争反応となって進行することが知られている[3,4]．

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad \cdots (2\text{-}2)$$

これらのことから判断すると，ΔCa／ΔP の値が大きくなっている反応条件においては式－(2-2) に示した反応が同時に進行していると考えられる。

２．２　リン酸カルシウムの過溶解度

一般に，溶液から結晶が析出する場合，溶質はその溶解度を超えて過飽和状態となり，ある過飽和度となったときに結晶の析出が始まるという現象が知られている。この境界値は過溶解度として表されている[1)]。
晶析反応で生成する結晶の性状と晶析速度は，過溶解度と過飽和度との相対関係によって大きく影響される。

本節では，晶析法によるリン除去操作のために必要なリン酸カルシウムの過溶解度をリン濃度とカルシウム濃度およびpHの関係から求めた。

１）実験方法

2.1　1) b と同様な方法で調製したリン濃度3.3 ㎎/lの合成水に，塩化カルシウムの水溶液を用いてカルシウム濃度を35，50，70および90㎎/lとした後，ビーカーに分取し，水酸化ナトリウム水溶液でpHを 8，8.5 ，9，9.5 ，10および 10.5 にそれぞれ調製し，以後2.1　1) a と同様の操作を行った。

水質分析の結果より，リンとカルシウム濃度が減少し始めるpH（リン酸カルシウムの結晶析出開始pH）をカルシウム濃度35，50，70および90㎎/lの場合について求め，リン濃度3.3 ㎎/lにおけるリン酸の過溶解度を求めた。

同様の実験をリン濃度 1.7と 1.1㎎/lの合成水についても行い，各々のリン濃度での過溶解度を求めた。

２）実験結果と考察

図02-03

実験結果を図02-03 に示す。同図より，総アルカリ度100 ㎎/lの水質で反応時間を 1時間とした場合のあるリン濃度の過溶解度を表す近似式として次式を求めた。

$$7.88 = \log (P) + \log(Ca) + 0.65 \cdot pH \quad \cdots \quad (2\text{-}3)$$

ここに，
(P)　：リン濃度（㎎/l）
(Ca)：カルシウム濃度（㎎/l）

なお，式－(2-3) の関係式は，水温20℃，反応時間 1時間とした場合の過溶解度を示す近似式である。物質の過溶解度を表す過溶解度曲線は物質固有のものではなく撹拌速度などの反応条件の影響を受けることが知られている[8), 9), 15)]。式－(2-3) の関係も厳密には水温，反応時間などの反応条件が異なると違ってくることが予想できるが，本節では晶析反応操作のための基本的な条件設定のための検討にとどめ，実用上からみた場合の式－(2-3) の適用性については次章以降で検討する。

２．３　種晶の効果

リン酸カルシウムの生成反応において，種晶添加が反応を促進させるのに効果的であることが紹介されており[3,4]，通常の活性汚泥処理プロセスのエアレーションタンクに石灰を添加して反応させ，反応生成物（沈澱汚泥）を返送して反応系に添加する方法も提案されている[5]。

また，一般的に種晶としては，操作過飽和度が比較的小さい場合には，析出する結晶と同じか，または非常によく似た構造のものが有効である。一方，操作過飽和度が大きい場合には，比較的広範囲の物質が使用できることが知られている[10]。

ここでは，ヒドロキシアパタイトを種晶に用いてその効果を試験した。

１）実験方法

2.1 1）bと同様な方法で調製したリン濃度3.5 mg/lの合成水に，塩化カルシウムの水溶液を用いてカルシウム濃度を40，80，および120 mg/lとし，さらに水酸化ナトリウムの水溶液で所定のｐＨに調製した溶液300ml を共栓付き三角フラスコに採り，種晶として粉末状のヒドロキシアパタイト試薬を0.1 wt．％添加し，常温で 3時間振とうして反応させた。 3時間後，すみやかに0.22μｍのミリポアフィルターで吸引沪過し，沪液についてリン濃度とカルシウム濃度を測定した。

２）実験結果と考察

図02-04

実験結果を図02-04 に示す。反応系に種晶を添加しない場合には，カルシウムイオン濃度が 120mg/lでもリン濃度はほとんど変化していない。この場合の実験条件と結果について先に求めたリン濃度の過溶解度を表す近似式－(2-3) に当てはめて検討してみると，

カルシウムイオン濃度： 120mg/l，

pH：8.0

であるから，種晶が無くてもリン酸カルシウムの結晶が析出するためのリン濃度は次のように求められる。

$$\log(P) = 7.88 - 0.65 \cdot pH - \log(Ca)$$
$$= 7.88 - 0.65 \times 8.0 - \log(120)$$
$$= 0.60$$

これより (P)＝3.98 mg/l となる。

すなわち，リン濃度が3.98 mg/l 以下の場合は準安定域となっているため種晶が無い場合はリン酸カルシウムの析出が起こらないため水中のリン濃度は変化しないことが予測できる。今回の実験結果はこの予測を実証した結果となっている。

一方，種晶添加系では，カルシウム濃度が40㎎/lでリン濃度は 0.8㎎/lにまで減少しており，種晶添加によって反応が促進されることが分かる。また，種晶を添加しても反応系にカルシウムが存在しないと，リン濃度はほとんど減少しないことも分かる。

次に，pH 8， 9および 9.5について比較実験した結果を図02-05 に示す。同じカルシウム濃度の場合にはpHが高いほどリン濃度は低くなり，同じpH条件では，カルシウム濃度が高いほど残留リン濃度は低くなる傾向を示した。また，脱リン反応の進行に伴って反応系のpHが低下する現象が観察された。

図02-05

カルシウム添加量40，80および 120㎎/lの場合について，反応時間 3時間後のpHとリン濃度の関係を図02-06 に示す。本実験により，リンの飽和平衡濃度はpHに大きく影響されることが明らかになった。また，図02-06 に示した傾向は，ヒドロキシアパタイトの溶解度から求めたpHと残留リン濃度の関係[11] と類似の傾向を示している。

図02-06

３．まとめ

晶析操作は過飽和溶液中から結晶を析出させる反応操作であるが，操作過飽和度によって析出する結晶の性状が異なってくる。操作過飽和度が過溶解度を超えると，すなわち不安定域に入ると微少結晶が発生するが，溶解度と過溶解度の間の領域，すなわち準安定域では，溶液中に結晶が存在すればその結晶は成長するが，新しい微少結晶は発生しないことが知られている[1]。

本章では水中のリン酸イオンをカルシウムイオンと反応させてリン酸カルシウムの結晶を析出させるための条件を検討し，リン酸カルシウムの過溶解度を示す近似式－(2-3) を提案した。また，リン酸カルシウムの溶解度と，式－(2-3) で示される過溶解度の関係からリン酸カルシウムの準安定域を特定した。

したがって，水中のリン酸イオンをリン酸カルシウム晶析法で除去する場合，この準安定域の条件であらかじめ種となるリン酸カルシウムの結晶を反応系に添加しておけば，その結晶が成長することによってだけ反応が進行し，溶液は過飽和状態から飽和状態へと移行する。すなわち，リン酸イオンの濃度は溶解度まで低下することになる。この現象を利用すれば，反応生成物を結晶の成長という一種の造粒操作で反応系から除去することができる。

例えば，図02-06 に示した本実験結果から反応後の残留リン濃度が0.2 ㎎/lとなるときのpHとカルシウム濃度の関係を求めてそのときの溶解度とし，また図02-03 に示したリン濃度3.3 ㎎/lにおける結晶析出開始条件をそのときの過溶解度として整理すると図02-07 の関係がえられる。

図02-07

下水二次処理水のリンの除去に図02-07 に示した晶析反応条件を適用し，準安定域の条件で種晶添加法を用いて操作すれば，下水中のリン濃度が3.3 ㎎/l以下の場合は，下水中のリンは種晶の成長現象によってのみ除去できることが明らかとなった。すなわち，石灰凝集沈澱法（不安定域処理）でみられるような凝集反応生成物としての汚泥を発生させないでリンを除去することが可能であることが明らかとなった。

建設省土木研究所で行ったわが国の都市下水中のリン濃度調査によれば，流入下水中のリン濃度は平均2.7 ㎎/l と報告されており，除去対象となるリン濃度は 3～ 4㎎/l と予測されている[12~14]。

したがって，図02-07 に示した準安定域で操作すれば，下水２次処理水中のリン濃度は晶析操作によってその溶解度の濃度まで低下できることが示唆された。

また，リン濃度の高い下水２次処理水を対象とする場合でも，そのリン濃度に対応した準安定域の条件を式－(2-3) から容易に求めることができる。

なお，図02-07 に示した過溶解度並びに式－(2-3) の関係式は，反応時間 1時間での結晶析出開始条件である。実際の処理操作では，下水２次処理水に所定の薬品を添加してから種晶と接触するまでの時間は 1時間よりもはるかに短い時間（10分程度）で操作できる。このような場合には，準安定域は図02-07 に示した過溶解度よりもさらに高pH側に広がることになる。また，リン濃度が3.3 ㎎/lより高い場合でも晶析反応条件に入ることが実験的に確認されている。これらの点については以後の章で明らかにしていく。

引用文献

１）化学工学便覧，改訂４版，“晶析”445(1978) .

２）豊倉賢：“晶析装置および操作の設計法（１）”ケミカルエンジニアリング，(4),55(1966). .

３）Jenkins,D.,Ferguson,F.,Arnold.B.: “Chemical Processes for Phosphaphate Removal” Water Research,Pergamon Press,5,369(1971).

４）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Stumm,W.:“Calcium Phosphate Precipitation in Wastewater Tretment” Water,67(107),279(1970).

５）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Eastman,J.:“Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values” Jour.WPCF,45(4),620(1973).

６）上甲勲，小泉求，安部脩：“晶析法による下水中のリン除去に関する基礎的検討”第17回下水道研究発表会講演集 p337(1980).

７）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第１報）－晶析反応条件の検討－”下水道協会誌，17(197),43(1980). .

８）中島ら：“核化現象と装置設計への適用についての中間報告”分離技術，9(1),18(1979) .

９）谷本明，鹿子木寛，大田光一，藤田重文：“硫酸銅水溶液の過飽和溶解度について”化学工学，26(12),1239(1962) .

１０）Nancollas,G.H.: “The Growth of Hydroxyapatite Crystals ” Archs oral Biol.,15,731(1970) .

１１）Stumm,W. and Morgan,J.J.: “Aquatic Chemistry ” Interscience Publishers(1970).

１２）建設省土木研究所下水道研究室：“下水処理施設設計の合理化に関する調査報告書(4) －第２回全国下水処理場現場調査報告－”土木研究所資料，第819 号，(1972).

１３）柏谷衛：“富栄養化防止のためのリンおよび窒素の除去”用水と廃水，20,(1),7(1978).

１４）安中徳二：“下水中のリン除去技術”環境技術，7(9),898(1978).

１５）村田芳治：“過溶解度曲線をめぐるMiers とMcCabeの研究”化学工学，44,(10),621(1980) .

１６）桐山良一，坂東尚周，高田利夫：“結晶核生成”化学総説，(9),61-86(1975)．
１７）P.Koutsoukos,Z.Amjad,M.B.Tomson,and G.H.Nancollas ：“Crystallization of Calcium Phosphate.A Constant Composition Study ”J.Amer.Chem.Sos., 27,1553(1980)．
１８）G.H.Nancollas and B.Tomaxic ：“Growth of Calcium Posphate on Hydroxyapatite Crystals.Effect of Supersaturation and Ionic Medium” J.Phys.Chem.,78(22),2218(1974).
１９）Zoltek,J.Jr.：“Interaction of Aqueous Inorganic Orthophosphate and Phosphate Rock”Ph.D.thesis,Calif.Inst.of Teck.,Pasedena,Calif.(1973)．
２０）丹保憲仁，松井佳彦，小泉秀彦：“珪砂を基材とした晶析脱リン法の研究” 土木学会北海道支部論文報告集，昭和62年度，p345(1987).
２１）金沢孝文：“無機リン化学”，p164，講談社(1985).
２２）A.G.Walton,W.J.Bodin,H.Furedi,and A.Schwartz: “Nucleation of calcium phosphate from solution ”Can.J.of Chem.,45,2695(1967).

図02-01

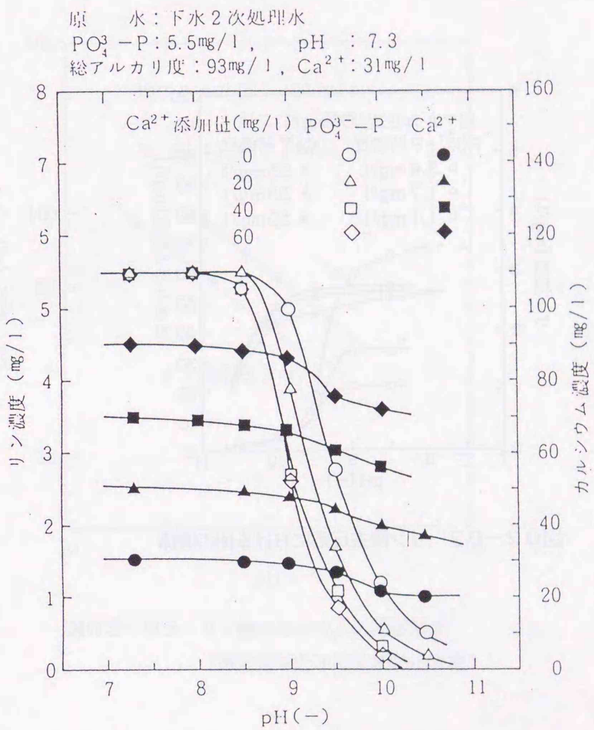


図０２－０１　リン除去反応におけるCa^{2+}濃度とpHの関係

図02-02

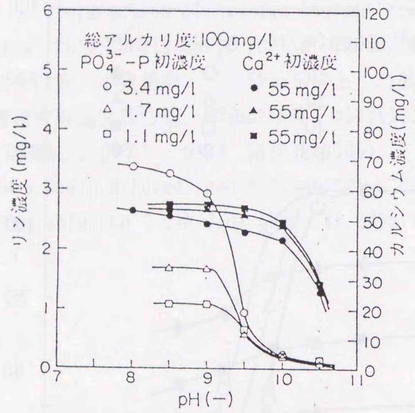


図０２－０２　リン除去反応におけるpHの関係

図02-03

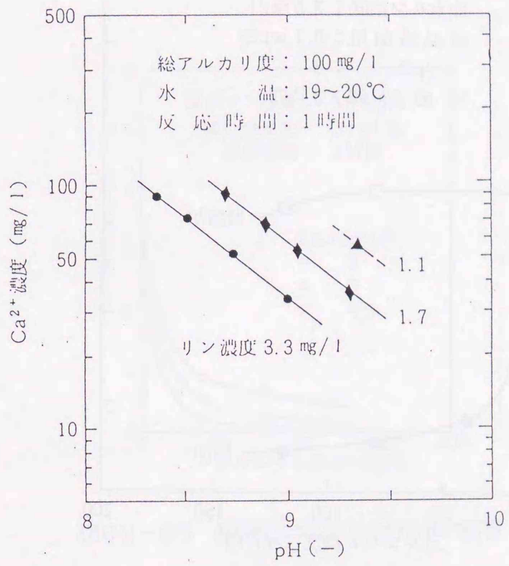


図０２－０３　リン酸カルシウムの過溶解度
（準安定域と不安定域の境界線）

図02-04

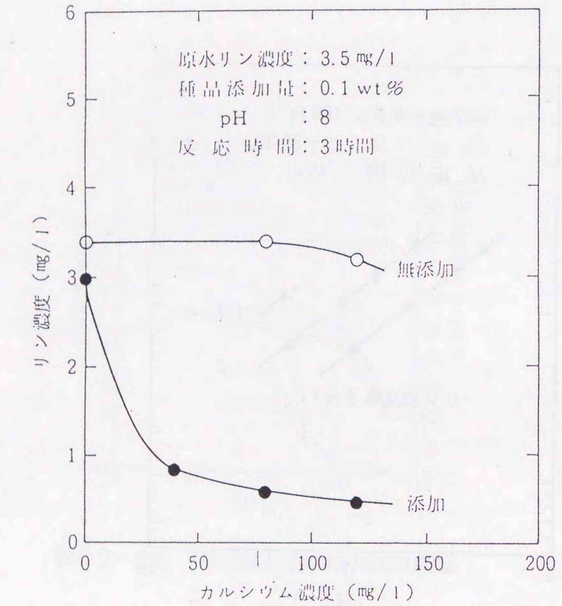


図０２－０４　晶析脱リン反応における種晶の添加効果

図02-05

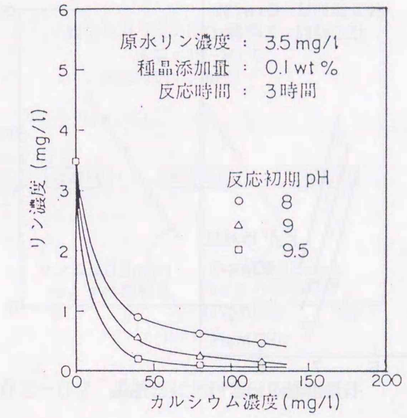


図０２－０５　晶析脱リン反応におけるpHの影響

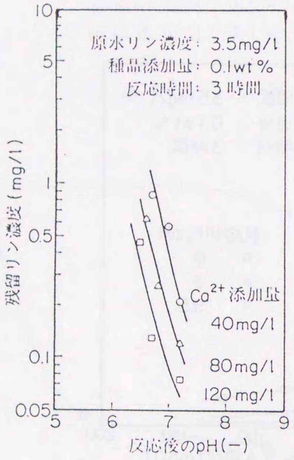


図０２－０６　晶析脱リン反応における
カルシウム添加量の影響

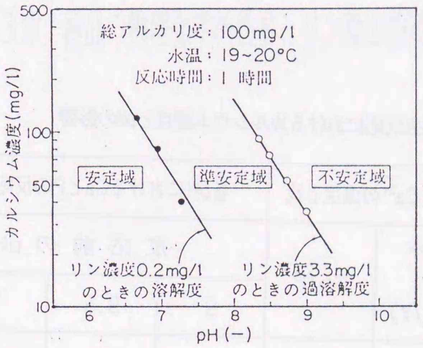


図０２－０７　晶析法における反応操作条件

表０２－０１　リン除去反応におけるカルシウム濃度とpHの影響

試料＼反応条件	反応前のPO_4^{3-}-PとCa^{2+}の濃度と比			各pHにおけるCaとPの反応比（ΔCa/ΔP）			
	PO_4^{3-}-P (mg/ℓ)	Ca^{2+} (mg/ℓ)	Ca/P	反応前のpH（－）			
				9	9.5	10	10.5
下水2次処理水	5.5	31	5.6	—	1.5	1.9	2.0
	5.5	51	9.3	1.8	1.8	2.4	2.6
	5.5	71	13	1.9	2.3	2.9	—
	5.5	91	17	1.8	3.2	3.6	—
合成水	3.1	55	18	—	3.6	3.9	8.9
	1.7	55	32	—	3.0	4.7	18
	1.1	55	50	—	2.0	7.1	26

第3章　種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する研究

第３章　種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する研究

１．概説

結晶の成長は，溶質の結晶面への拡散，ならびに結晶表面で溶質が結晶格子中へ取り入れられる表面反応と考えられている。

容積 Vの一定温度の過飽和溶液中で表面積 Aの結晶を成長させる場合の結晶成長速度：dW/dt は

$$dW/dt = -V \cdot dC/dt = K_o \cdot A\,(C - C_s) \quad \cdots(3\text{-}1)$$

で示される[24]。ここに

K_o ：総括結晶成長速度係数

C　：溶液濃度

C_s ：飽和溶液濃度

である。

一般に，種晶を用いる晶析反応では，種晶の種類・製造法によって種晶の成長速度が大きく影響されることから，種晶表面の結晶構造について検討が進められている[1,2]。

通常，種晶としては，操作過飽和度が比較的小さい場合には，析出する結晶と同じかまたは非常によく似た構造のものが有効であり，操作過飽和度が大きい場合には，比較的広範囲の物質が使用できることが知られている[3]。

例えば，Cold-Lime 法による水の軟化プロセスでは，炭酸カルシウムの結晶析出の核としてカルサイト（炭酸カルシウム）が，多くの場合用いられていたが，砂やグリンサンドを用いてもその表面に炭酸カルシウムの結晶が析出することが確認され実用化されている[4]。

その他，炭酸カルシウム生成物がリンを吸着する現象や，吸着したリンと反応してその表面にヒドロキシアパタイトが生成する現象も確認されている[5~7]。また，炭酸カルシウム（カルサイト）の表面がアパタイトの核形成に都合の良い表面として作用することも報告されている[5]。

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去技術を確立するうえで，種晶の選定は極めて重要である。

本章では，種晶の物理化学的性質とリン除去効果について検討した[16.17]。

2．リン鉱石の種晶効果

Zoltek(1973)[8]，(1974)[9]は，リン鉱石の充填層にリン含有水を通水してリンを除去する実験を行い，リン鉱石の表面へのヒドロキシアパタイト核の生成と結晶成長現象について考察している。

リン鉱石は鉱物学的にはアパタイト:$Ca_5(PO_4)_3 \cdot (F \cdot OH)$ を主成分とする鉱物であって，アパタイトの他に炭酸石灰，粘土，ケイ砂などを含んでいる。リン鉱石は，リン酸肥料の主原料として用いられており，古くから肥料化学的立場からの研究がなされ，産地によって物理化学的性質が異なることが知られている[10~13]。

Zoltek[8.9]はフロリダ産リン鉱石を用いて検討しているが，物理化学的性質の異なるものについては検討していない。

本節では，産地の異なる数種のリン鉱石を用い，物理化学的性質の違いと種晶効果について比較検討した。検討に用いたリン鉱石の種類と化学組成および物性を表03-01 に示す。

表03-01

2．1　リン鉱石のリン除去性能

リン鉱石には，カルシウムイオンやリン酸イオンを吸着または置換する作用があることも知られている[14~15]。

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリン除去法において，種晶としてリン鉱石を用いた場合のリン除去性能を評価するためには，①種晶表面への吸着または置換作用によるリンの除去効果と，②晶析効果で除去される効果の 2つの側面からの検討が必要である。

本節では産地の異なる数種のリン鉱石について，リンの除去性能を比較した。また，リン鉱石のリン除去性能におよぼすカルシウムイオンの影響についても検討した。

1）実験方法

ａ．回分法による脱リン実験

蒸溜水にリン酸１ナトリウム($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)，炭酸水素ナトリウム（ $NaHCO_3$ ）の各水溶液を添加してリン濃度を5mg/l ，アルカリ度を100mg/l に調整し，さらに塩化カルシウムの水溶液を添加してカルシウムイオン濃度を調整した後，水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液を用いてpHを 7に調整した合成水300ml を共栓付三角フラスコに採り，粒径0.25～0.5mm(60～32メッシュ）に調整したリン鉱石を所定量添加し，48時間撹拌して反応させた。

カルシウムイオン濃度は0，25，50 および 100mg/lの各濃度に調整し，比較実験を行った。

反応前後のリン酸イオン濃度を測定し，各条件でのリンの吸着等温線を求めた。リン酸イオン濃度の測定は0.22 μm のミリポア・フィルタ沪過水について行った。また，塩化カルシウム水溶液を添加する代わりに，カルサイトを主成分とする塊状石灰石を破砕して粒径 0.25 ～0.5mm に調整した石灰石を添加した場合についても比較した[16]。

ｂ．カラム通水法による脱リン実験

内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに，粒径0.5～1.0mm に調整したリン鉱石150ml を充填し，2．1）ａ．の実験と同様な試薬を用いて所定のリン濃度とアルカリ度，pHに調整した合成水を，所定の流速でリン鉱石を充填したカラムに上向流で通水して行った[17,18]。

図03－01　実験に用いた脱リン装置の概要を図03－01に示す。

ｃ．分析方法

水質分析は工場排水試験法(JIS K 0102)に基づいて行った。

比表面積の測定はマイクロメリティックス社製比表面積自動測定装置2200型を用いて行った。

Ｘ線回折は理学電気（株）製Ｘ線回折装置Geiger Flex によりCuK α を用いて，種晶の結晶形を粉末法で同定した。

２）実験結果と考察

ａ．回分実験結果－リン鉱石のリン吸着能におよぼす Ca^{2+} の影響

図03-02　回分法による脱リン実験結果から求めたリンの吸着等温線を図03-02 に示す。カルシウムイオン濃度が高いほどリン吸着量が大きくなっている。また，カルシウムイオンを添加しない場合でも，48時間反応後の液中に7mg/l前後のカルシウムイオンが検出された。カルシウムイオンを添加しないで，代わりに粒径0.25～0.5mm に調整した石灰石を添加した場合には，カルシウムイオンを25mg/l添加した場合と同程度のリン吸着量を示した。この場合の反応後の液中には，あらかじめカルシウムイオンを25mg/l添加した場合の反応後の液中のカルシウムイオン濃度とほぼ同程度のカルシウムイオンが検出された。これらの結果より，粒状石灰石を添加した場合には石灰石からカルシウムイオンが溶離し，リンの除去効果を高めたと判断できる。

一般に，一定温度における液中の吸着質の濃度と，その濃度における平衡吸着量の関係は Freundlich の吸着等温式（3-2)が適用できることが多い[19]。リン鉱石による水中のリン酸イオンの吸着においても，水中のリン酸イオン濃度の対数とリン鉱石単位重量あたりのリン吸着量の対数とがほぼ直線関係になり Freundlich 型であることが分かった。

$$q = k P^{1/n} \qquad \cdots(3\text{-}2)$$

ここで，

ｑ：吸着剤単位重量あたりの吸着量

Ｐ：液中の吸着質の濃度

ｋとｎは吸着剤と吸着質の組み合わせによって決まる定数である。

図03－02に示した各々の結果について定数ｎとｋを求めた。いずれの結果もｎはほぼ一定で2.1 の値となっており，1/n ＝0.48となる。また，カルシウムイオン濃度の増加とともに吸着量は増し，定数ｋはカルシウムイオン濃度の関数として表わされ，カルシウムイオン濃度をＣで表すと，$k = C^{0.38}$の関係があることが分かった。したがって，リン鉱石のリン吸着量は次式(3-3) によって表わすことができた。

$$q = C^{0.38} \cdot P^{0.48} \quad \cdots(3\text{-}3)$$

ここで

ｑ：リン鉱石単位質量あたりのリンの吸着量(mg-P/g-リン鉱石)

Ｃ：水中のカルシウムイオン濃度(mg-Ca/l)

Ｐ：水中のリン酸イオン濃度(mg-P/l)

カルシウムイオン濃度の増加とともにリン吸着量が増加しているのは，吸着作用の他にリン酸イオンとカルシウムイオンの反応によるリン鉱石表面へのリン酸カルシウムの晶析反応が促進し，見掛上の吸着量が増加したものと考えられる。

ｂ．カラム通水実験結果－リン鉱石のリン除去性能におよぼすCa^{2+}の影響

カラム通水法で，カルシウムイオンを含む場合と含まない場合について，リン鉱石のリン除去性能を比較した。52日間の連続実験結果を図03－03に示す[18]。

図03-03

カルシウムイオン45mg/lを含む条件で通水した場合の処理水中のリン濃度は，52日間の実験期間中常時0.1mg/l以下であった。一方，カルシウムイオンを含まない場合には，通水開始後14日で処理水のリン濃度が0.1mg/l を越え，43日目には原水リン濃度とほぼ同じ濃度になっている。

図03-03 に示した実験結果からカルシウムイオンを含まない場合の飽和時点でのリン鉱石単位重量当たりのリン除去量を計算すると1.7mg/g となる。一方，図03-02に示した回分実験結果ではカルシウムイオンを含まない条件でのリン濃度 2mg/lの場合のリン鉱石のリン吸着量は2.8mg/g であり，カラム通水実験結果の場合に比べて高い値となっている。この差については次のように考察した。

リン鉱石表面へのリン酸イオンの吸着は固体表面のカルシウムとリン酸イオンの化学吸着ではないかと考えられる。

$$-Ca^{+} \leftarrow H_2PO_4^{-} \quad \cdots(3\text{-}4)$$

$$-Ca^{+} \leftarrow 1/2 \cdot HPO_4^{2-} \quad \cdots(3\text{-}5)$$

また，リン酸イオン次式のような解離平衡にある。

$$H_2PO_4^{-} = HPO_4^{2-} + H^{+} \quad \cdots(3\text{-}6)$$

回分実験はpH 7の条件で行い，カラム通水実験はpH 9の条件で行っている。リン酸イオンの解離を考えるとpH 9の場合に比べてpH 7の方が $H_2PO_4^-$ が増加している。したがって，式－(3-4) の反応が優先して進むと考えられる。その結果，リン鉱石表面の－Ca^+ 当たりのリン吸着量は増加する。

図03-03 に示したカラム通水実験結果ならびに図03-02に示した回分実験結果より，リン鉱石のリン除去性能はカルシウムイオンの有無によって大きく影響されることが明らかになった。さらに，リン含有水にカルシウムイオンを連続的に添加しながらリン鉱石充填層に通水することによって，長期間にわたってリンを除去できることが明らかになった。これは，リン酸カルシウムの晶析反応によるリンの除去効果によるものと判断した。

２．２　化学組成と物性の影響

産地の異なる数種類のリン鉱石を種晶に用いて晶析脱リン実験を行い，脱リン効果におよぼす種晶の化学組成と物性の影響について比較検討した。

１）実験方法

2．１１) b.と同様な方法で晶析脱リン実験を行った。実験に用いたリン鉱石の種類と化学組成および物性は表03-01 に示している。

２）実験結果と考察

各種リン鉱石の性能比較実験の結果を図03-04 に示す。

図03-04

図03-04 より，リン鉱石の脱リン性能にはかなり大きな差が認められる。5 種類のリン鉱石のなかでPR-03,PR-4およびPR-6の3 種類が長時間にわたり充分なリン除去効果を示した。また，これら3 種のリン鉱石の場合は，いずれも通水開始直後から一定期間は処理水のリン濃度が0.1mg/l 以下となっている。除去率で示すと95%以上の高除去率となる。その後は，処理水のリン濃度は0.2 ～0.3mg/l （除去率：85～90%）となり，ほぼ安定状態となる傾向を示した。通水初期，95%以上の高除去率持続期間は３種のリン鉱石PR-3，PR-4，PR-6の中でも差があり，PR-3は通水量が約400 倍量（通水日数 8日間）までとなっているのに対し，PR-4とPR-6は約1400倍量（通水日数30日間）まで継続した。一方，リン鉱石PR-2，PR-5には処理水リン濃度が0.1 mg/l以下となるような効果は認められずリン除去率は低かった。

リン鉱石を種晶に用いた場合の処理水リン濃度が 0.1 mg/l以下となる高除去率達成状態と，その後に処理水リン濃度 0.2～0.3mg/l となる安定状態の現象解明のために，PR-03 ，PR-4およびPR-6のリン鉱石についてリンの吸着実験を行った。実験はカルシウムを含まないリン濃度3.3 mg/lの合成水を晶析操作の場合と同じpH約 9の条件で通水して行った。結果を図03-05 に示す。この結果，破過までの処理水のリン濃度はいずれも0.1mg/l 以下であり，高い除去率が達成された。しかし，図03-03 の結果と同様に，吸着現象で除去できるリンの絶対量は小さく，最も大きいものでも通水量が200 倍量でリンの破過が始まり，その後は急激にリンの除去効果が低下した。また，破過点までの通水倍量は各リン鉱石で差があり，その大小の傾向はPR-6＞PR-4＞PR-3であった。この傾向は図03-04 に示した実験結果の処理水リン濃度0.1mg/l 以下の初期高除去率持続期間の大小と同じ傾向となっている。

図03-05

これらの結果より，カルシウムイオン共存下でリン鉱石を種晶に用いた場合の通水初期の高除去率持続期間は，晶析反応と吸着反応が同時に進行し，その結果，リンの高い除去率が達成されているのではないかと考えられる。

表03-01 に示したリン鉱石の化学組成および物性を比較すると，図03-04 の実験結果で優れた性能を示しているリン鉱石PR-3，PR-4，PR-6は他のリン鉱石PR-2，PR-5に比べて比表面積が大きいという特徴がある。また，リンの含有量に対するカルシウムの含有量の比：Ca/Pが大きく，かつフッ素の含有量も大きい。リン鉱石 PR-2 はCa/Pが大きく，フッ素の含有量も大きいが比表面積がPR-3，PR-4，PR-6に比べてかなり小さい。

実験に用いたリン鉱石のＸ線回折図形を図03-06 に示す。各リン鉱石ともヒドロキシアパタイトの回折図形を示しているが，比表面積が最も大きい値を示しているPR-4には，炭酸カルシウム（カルサイト）の最強線（ $2\theta=29.4°$ ）が観察される。また，いずれのリン鉱石にも石英： SiO_2 の最強線（ $2\theta=26.6°$ ）が認められる。脱リン性能の良くないPR-5は特に石英のピーク強度が高くなっている。これは，表03-01 に示した化学組成でPR-5の酸不溶解分が最も大きい値となっていることからも理解できる。

図03-06

以上の結果からリン鉱石を種晶として用いた場合のリン除去性能について次のような知見を得た。

(1) リンの除去効果は吸着反応によるものと晶析反応によるものがある。その内，吸着反応によるものは通水初期に現れる。この期間は吸着反応と晶析反応が同時に進行することによって，晶析反応のみの定常状態で得られるよりも高い除去率を達成できる。ただし，吸着反応と晶析反応が同時に進行する期間には限界があり，その期間の長さは比表面積の大きいものほど長くなる傾向がある。

(2) リン鉱石の化学組成で，リン含有量に対するカルシウム含有量の質量比：Ca/Pはヒドロキシアパタイトの場合の2.15よりも高い値となっている。これは，炭酸カルシウムを含んでいるためであることがＸ線回折による分析結果から明らかになった。また，Ca/P比が大きい値を示すものは通水初期の吸着反応が同時進行する期間が長くなる傾向がある。このことから炭酸カルシウム表面へのリン酸イオンの吸着反応が起こっていることが示唆された。

(3) 通水初期，高除去率が達成できたリン鉱石にはフッ素含有量が多い傾向がある。これは，ヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ に比べて，フルオロアパタイト：$Ca_5F(PO_4)_3$ の溶解度が小さいことが関係していると考えられる。この点については第７章で詳しく検討する。

３．骨炭の種晶効果

リン酸カルシウムを主成分とする資源としては，リン鉱石の他に動物の骨由来のものがある[20]。骨の主成分は$Ca_3(PO_4)_2$，$Mg(PO_4)_2$，$CaCO_3$，アルカリ塩，脂肪，および軟骨物質である[21]。骨炭は，空気の供給を断って骨を加熱・炭化させたもので，リン酸カルシウムなどの灰分を多量に含んでいる[22]。骨および骨炭の無機性成分は，ヒドロキシアパタイトであることが知られている[15, 21]。吸着能が大きいため溶液の精製，脱色剤として使用されている。特に，砂糖の脱色，精製の用途に多量使用されている。また，水中のフッ素イオンの除去剤としても有効であることも知られている[23]。

本節では，製糖の脱色に用いられている骨炭を用いてリン酸カルシウム晶析反応の種晶効果について試験し，リン鉱石の場合と比較検討した。

１）実験方法

2. １ 1) b.と同様な方法で晶析脱リン実験を行った。

表03-02 実験に用いた骨炭の化学組成と物性を表03-02 に示した。

２）実験結果と考察

図03-07 骨炭とリン鉱石PR-6の晶析脱リン性能の比較実験結果を図03-07 に示す。リン鉱石の場合には，通水開始後45日までは処理水リン濃度 0.05mg/l 以下の処理水が得られるが，その後は次第に増加し，70日以後の処理水リン濃度は 0.2mg/l以上にまで達している。一方，骨炭の場合には，通水開始直後から90日間にわたって，処理水リン濃度はほぼ0.1mg/l で安定している。

図03-08 実験に用いた骨炭とリン鉱石PR-6のＸ線回折図を図03-08 に示す。リン鉱石の回折図形に比べて骨炭の場合の回折線強度が弱いことから，骨炭の場合は，ヒドロキシアパタイトの結晶化度が低いことがわかる。結晶の成長過程では，一般に，新しく生成した結晶は結晶化度が低く，成長が進むにつれて結晶化度が高くなってくることが知られている。また，成長が進んだ結晶よりも新しく生成した結晶の方が結晶の成長速度が速いことも知られている[15]。

表03-02 に示した比表面積を比較すると，リン鉱石が 5.6 m^2 /gであるのに対し，骨炭は110m^2 /gと極めて大きい。

骨炭の比表面積が大きいことと，ヒドロキシアパタイトの結晶化度が低いことが，安定した処理性能の維持に良い結果となって現れているのではないかと考えられる。

骨炭とリン鉱石の結果を比較検討した結果次のことが示唆された。

(1) 骨炭はリン鉱石に比べて 5～20倍の比表面積がある。比表面積の異なる数種のリン鉱石について比較検討した結果から比表面積の大きいものほど通水初期の高除去率を達成する持続期間が長くなることが明らかになった。骨炭の比表面積がリン鉱石に比べて極めて大きいためにリン鉱石の場合に比べて長期間にわたって安定した処理効果を達成してしていると判断できた。

(2) 骨炭の場合，通水初期の高除去率達成期間の処理水リン濃度がリン鉱石の場合に比べて高い値となっている。これは，①骨炭にはフッ素が含まれていないこと，②カルシウムとリンの含有量の比：Ca/Pがヒドロキシアパタイトの場合の含有量の比：2.15と一致しておりリン鉱石の場合に比べて低いこと，が影響していると考察した。これらの点については第７章で詳しく検討する。

４．まとめ

種晶を用いる晶析反応では，種晶の物理化学的性質の違いによって晶析速度が大きく変わってくる。したがって，リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去技術を確立するうえで，種晶の選定は極めて重要である。

リン酸カルシウムを主成分とする資源で最も代表的なリン鉱石と骨炭についてリン除去性能を試験し，物理化学的性質との関係を比較検討した。その結果，リン鉱石と骨炭のいずれもリン酸カルシウム晶析反応の種晶として有効であることを確認した。種晶のリン除去効果は，種晶の比表面積の大小によって異なり，比表面積が大きいものほどリン除去効果も大きいという明確な傾向が認められた。

リン鉱石の場合には，炭酸カルシウムやフッ素含有量などの化学組成もリン除去効果の重要な因子となっていることも明らかになった。

骨炭の場合には，リン鉱石に比べて比表面積が著しく大きいことと，含有するヒドロキシアパタイトの結晶化度が低いことが，リン除去効果を高めていると考えられる。

以上の結果より，リン酸カルシウム晶析法に用いる種晶選定の基準として以下のような知見を得た。

(1) 種晶にはリン鉱石，骨炭のいずれも適用できる。

(2) 品質としては，できるだけ比表面積の大きいものが通水直後からの高除去率を達成する上では有効である。

(3) リン含有量に比べてカルシウム含有量の比がヒドロキシアパタイトの理論値：2.15よりも大きく，フッ素含有量の大きいものが良い。

さらに，長期間にわたって通液処理した場合の種晶の物理化学的性質の影響については異なってくることも予想できる。この点については第７章以降で検討する。

引用文献

１）豊倉賢：“晶析装置および操作の設計法(1)”ケミカル・エンジニヤリング，(4),p55(1966)．

２）豊倉賢：“晶析装置および操作の設計法(2)”ケミカル・エンジニヤリング，(5),p41(1966)．

３）Nancollas,G.H.：“The Growth of Hydroxyapatite Crystals”Archs Oral Biol.,15,p731(1970).

４）Nordell,E.：“Water Treatment for Industrial and Other Uses”, Second Edition,p504,Reinhold Publishing Co.,New York(1961).

５）Stumm,W.and Morgan,J.：“Aquatic Chemistry”,p559,Wiley-Interscience Publishers(1970).

６）Cole,C.V.,Olsen,S.R.and Scott,C.O.：“The Nature of Phosphate Sorption by Calcium Carbonate”Soil Sci.Soc.Amer.Proc.,17,p352(1953)．

７）Clark,J.S.and Turner,R.C.：“Reactions between Solid Calcium Carbonate and Orthophosphate Solutions” Can.J.Chem.,33,p665(1955).

８）Zoltek,J.Jr.：“Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation” Jour.WPCF.46(11),2498(1974)．．

９）Zoltek,J.Jr.：“Interaction of Aqueous Inorganic Orthophosphate and Phosphate Rock”Ph.D.thesis,Calf.Inst.of Teck.,Pasedena,Calif.(1973).

１０）堀省一：“リン酸塩の化学と利用”別冊化学工業，12(5),10(1968).

１１）野口達彦，細井卓二，樫村脩：“リン鉱石の物理化学的性質と反応性”工業化学雑誌，64(11),1892(1961)．

１２）安藤淳平，松野清一，渡辺辰雄：“リン鉱石の構造とク溶性”工業化学雑誌，67(12),2014(1964)．

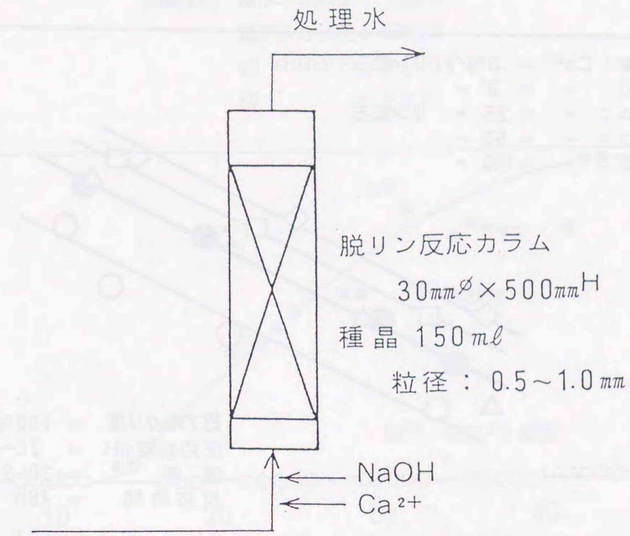
１３）安藤淳平，松野清一，西山秀作：“リン鉱石の酸との反応性”工業化学雑誌，69(1),12(1966).

１４）Mellor：“Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry”Volume 8,Supplement 4,Phosphorus,(1971)．

１５）Neuman,W.F.,Newman,M.W.：“The Nature of the Mineral Phase of Bone” Chem.Rev.,53,1(1953).

１６）上甲勲，沢田繁樹：“リン酸カルシウム晶析法による下水中のリン除去－種晶物性とカルシウムイオン濃度の影響－”化学工学協会第17回秋期大会研究発表講演要旨集，ｐ156,(1983).
１７）上甲勲，小泉求，渡辺敦，阿部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第１報）－固定層方式における処理条件の検討－”下水道協会誌，18(200),1(1984)．
１８）Joko,I.:“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method” Wat.Sci.Tech.,17,p121(1984)．
１９）後藤忠一，上甲勲，徳永恭一：“ハロイサイトから合成したＡ型ゼオライトによる液相脱水特性”日本化学会誌，(11),2070(1972)．
２０）金沢孝文：“無機リン化学”ｐ8,講談社（1985）．
２１）Mantell,C.L.：“吸着および吸着剤”p91,技報堂（1969）．
２２）理化学辞典，ｐ468,岩波書店（1958）．
２３）鶴巻道二，永田美沙子：“兵庫県六甲山周辺の河川水，地下水のフッ素含有量と，骨炭による除フッ素”水処理技術，3（12），12（1962）．
２４）藤田重文，東畑平一郎：化学工学Ⅲ，p385，東京化学同人（1963）．

図03-01



原水
リン濃度＝２㎎/ℓ
M－アルカリ度＝100㎎/ℓ

図０３－０１　脱リン実験装置の概要

図03-02

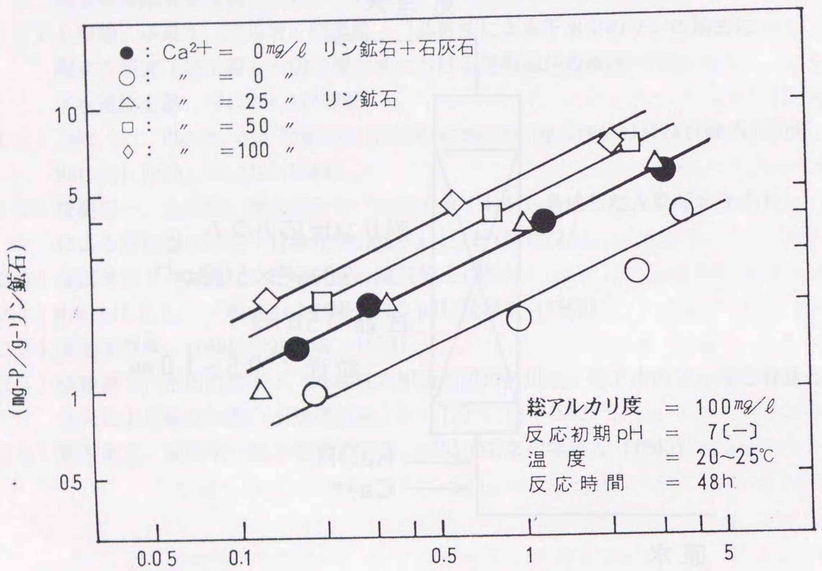


図０３－０２　リン鉱石のリンの吸着等温線

図03-03

実験条件　原水リン濃度：　2mg/ℓ
総アルカリ度：100mg/ℓ
pH　　：９（－）
SV　　：２ h⁻¹

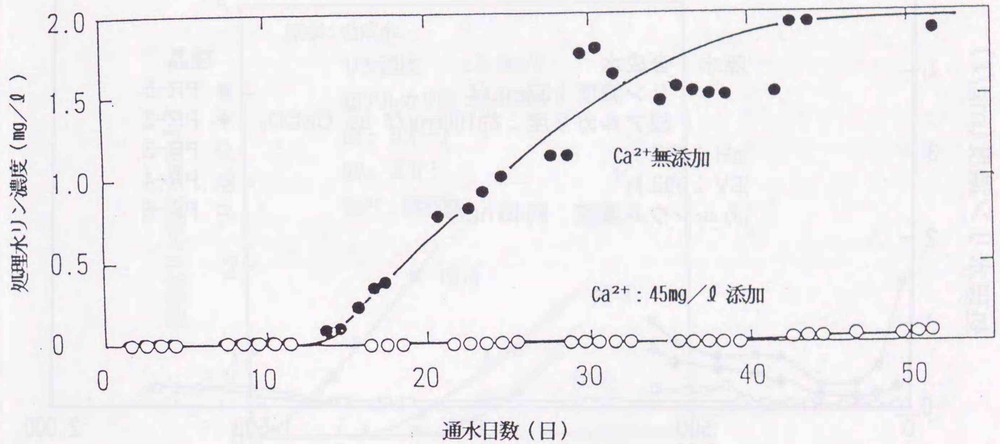


図０３－０３　カラム通水実験結果－リン鉱石のリン吸着能におよぼすCa²⁺の影響

図03-04

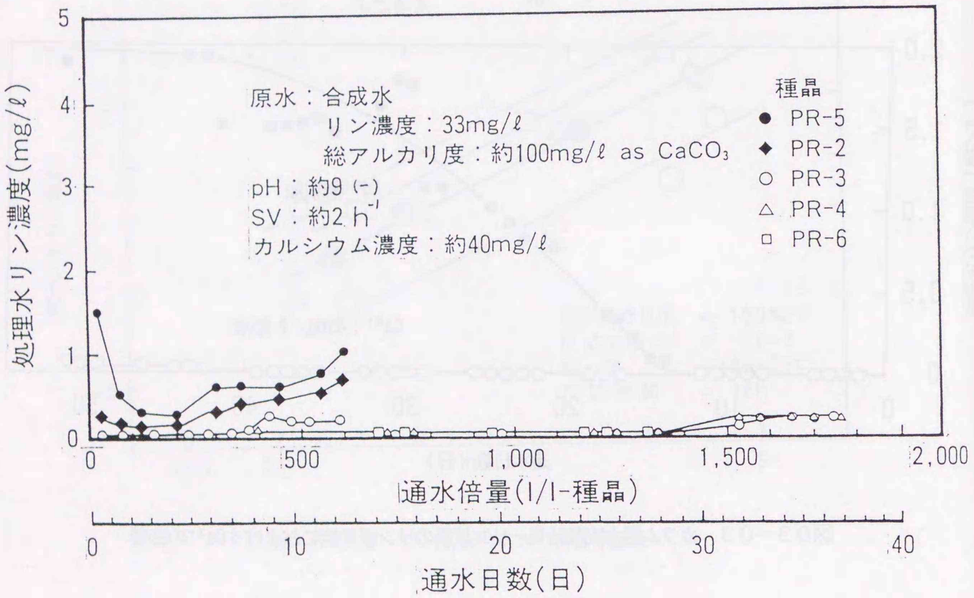


図０３－０４　カラム通水実験結果－各種リン鉱石の脱リン性能の比較

図03-05

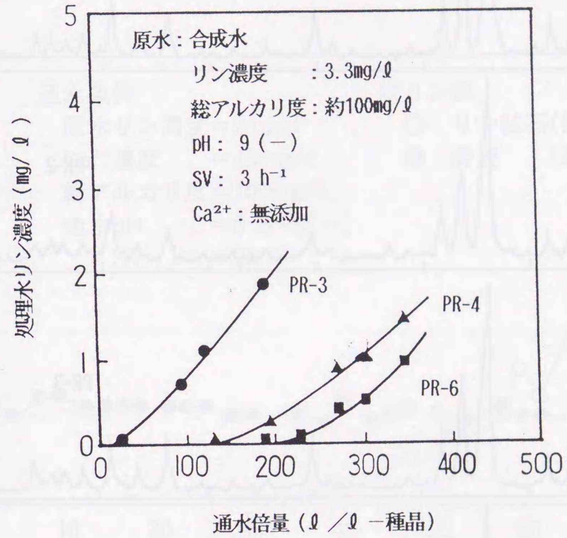


図０３－０５　カラム通水法によるリン鉱石の脱リン性能の比較実験結果

図03-06

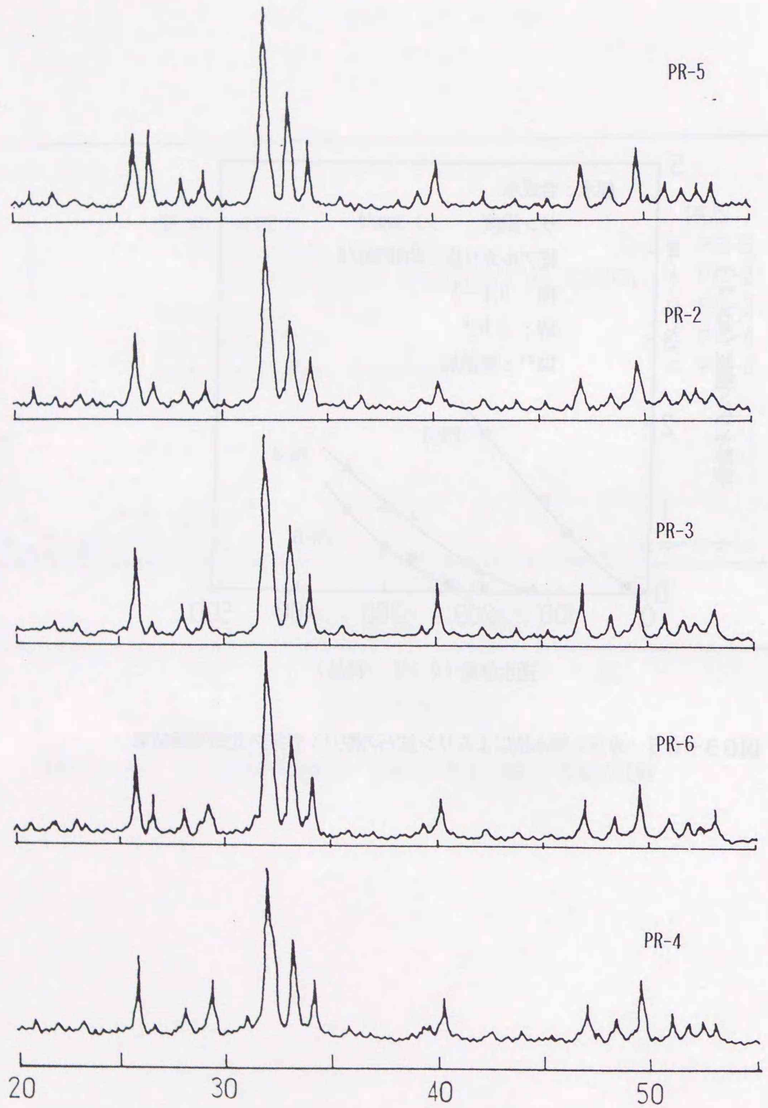


図０３－０６　各種リン鉱石のＸ線回折図形

図03-07

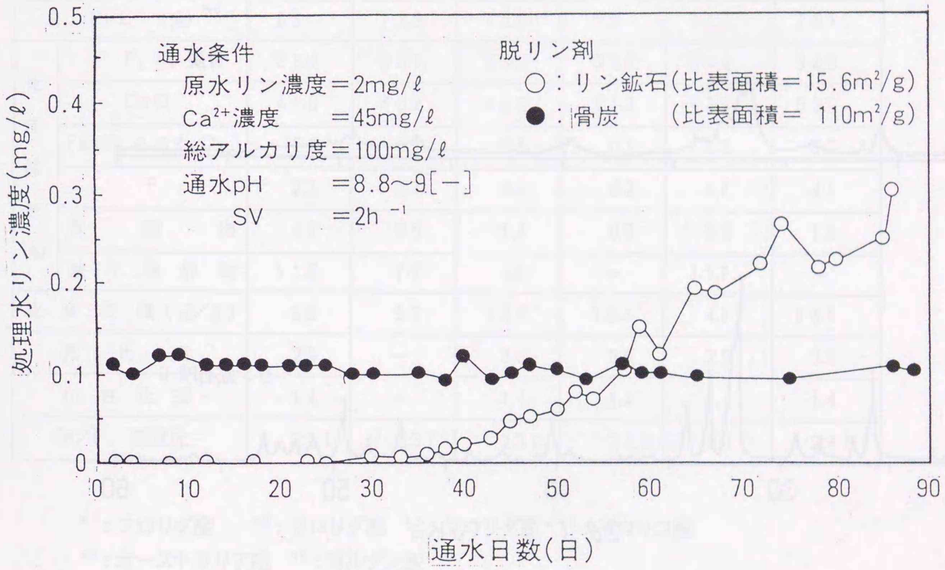


図０３－０７　骨炭とリン鉱石PR-6の晶析脱リン性能の比較実験結果

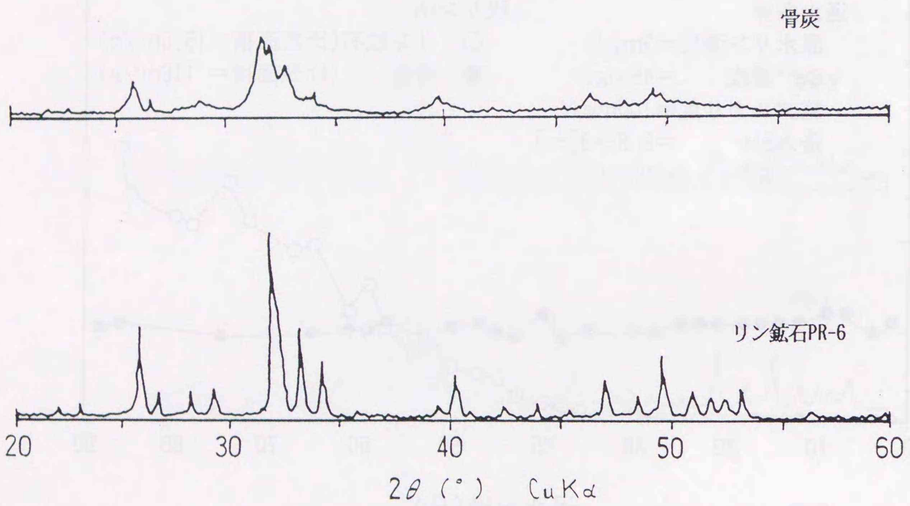


図０３－０８　骨炭とリン鉱石PR-6のＸ線回折図

表０３－０１　リン鉱石の物理化学的性質

項目＼試料		PR-1*1	PR-2*2	PR-3*3	PR-4*4	PR-5*5	PR-6*6
B．P．L （%）*7		65	73.5	72.6	73	74.5	76.1
化学組成（%）	P_2O_5	29.4	33.1	33.3	33.6	34.2	34.8
	CaO	41.6	48.2	48.2	51.2	43.3	52.6
	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2.2	2.1	0.5	0.7	1.8	0.3
	F	2.3	3.7	3.2	4.2	1.7	4.1
	有機物	4.1	0.5	1.4	0.3	1.3	1.9
	酸不溶解物	11.0	7.7	4.6	—	11.7	—
比表面積（m^2/g）		6.9	9.0	13.4	18.4	4.1	15.1
真比重		2.9	—	3.0	3.0	2.9	3.0
かさ比重		1.4	—	1.4	1.4	1.4	1.4
Ca/P 質量比		2.31	2.37	2.36	2.48	2.07	2.47

*1：フロリダ産　*2：フロリダ産　*3：フロリダ産　*4：モロッコ産
*5：オーストラリア産　*6：ヨルダン産
*7：Bone Phosphate of Lime の略，
リン酸三石灰の含有量（%）を表すものとして一般に使用されている数字。

表０３－０２　リン鉱石と骨炭の組成比較

項目＼試料	リン鉱石 (PR-06)	骨炭
Ca含有量（wt%）	37.6	33.2
P 含有量（wt%）	15.2	15.7
Ca／P 質量比（－）	2.47	2.11
F 含有量（wt%）	4.1	0.2
BET 比表面積（ m² /g）	15.6	110

第４章　回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法に関する研究

第４章　回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法に関する研究

１．概説

リン酸カルシウムの晶析反応を利用して水中のリンを除去するための方法は，種晶と液の接触方式の違いによっていくつか考えられる。

本章では，回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法についての基礎的検討を行う。

２．回分式晶析脱リン法

回分式晶析法は古くから用いられ、多くの形式の装置がある。たとえば、タンク式、撹拌式などがあり、目的とする製品の種類や結晶の粒径によって，適した形式の装置を使用している。製糖工業においては，古くから回分式晶析法が適用され，製品品質の均一化や工程管理の簡易化を図るために晶析に影響する各因子の変動をできるだけ規制して，結晶缶の操作を自動化するための装置上の検討がなされている[1)]。代表的なものの一つに氷砂糖の大粒子を製造するための晶析器がある。

回分式脱リン法についてもいくつかの検討がなされている。たとえば，リン酸カルシウムの沈殿生成反応を利用した脱リン法に関する研究例としては，Ferguson(1970)[2)]，(1973)[3)]らの報告がある。

本研究においては，第２章の晶析反応条件の検討と，第３章の種晶の物理化学的性質とリン除去性能の検討で，回分式晶析脱リン法を試み，リン含有水をリン酸カルシウムの準安定域となるように操作し，ヒドロキシアパタイトを主成分とするリン酸カルシウムの種晶と接触させることによって，従来の凝集沈殿法（不安定域処理）でみられるような凝集反応生成物としての汚泥を発生させないでリンを除去することを試みる。

図04-01

晶析脱リン操作条件の概念図を図04-01 に示す[4]。晶析法は準安定域で操作するのが基本であり，種晶の成長現象を利用した一種の造粒操作である。結晶の成長速度は反応系の過飽和度に比例する[5]。脱リン反応においても速度は過飽和度に比例すると考えられる。回分法による場合．脱リン反応の進行に伴って反応系の過飽和度は低下し，脱リン反応速度は低下する。脱リン反応速度を高めるためには反応初期の過飽和度を大きくとる必要がある。しかしながら，過飽和度が大きくなりすぎると微細結晶が発生する不安定域となる。不安定域で生成した微細結晶は固液分離操作のための沈殿池または沪過器が必要となる。

化学工業の分野では多種多様な晶析装置が実用化されている[6]。晶析装置の進歩の動向は，回分式，半回分式より連続式へと変化してきている[7]。

晶析脱リン法を排水処理に適用する場合，小規模の排水を対象とする場合には回分式晶析脱リン法も有効と考えられるが大規模の下水処理に適用する場合には工程管理の簡易化を図る上からも連続式晶析脱リン法が望ましい。

３．連続式晶析脱リン法－固定層式晶析脱リン法－

下水中のリンの除去を目的とした連続式晶析脱リン装置としては，種晶と液の接触方法によりいくつかの形式が考えられる。大きく分けると，種晶を固定した形式：固定層方式と，種晶を流動させる形式：流動層方式[8~10]とに大別でき，ともに実用可能と考えられる。

現在下水の処理に際し，生物処理後の高度処理の第一ステップとして沪過によるSS除去が一般化しつつある。沪過砂程度の粒径の種晶を固定層とした晶析脱リン装置を実用化すれば，晶析操作によってリンの除去と同時にSSの除去も期待でき，下水の高度処理に適している，固定層式晶析脱リン法の検討を行った[11, 12]。

３．１　固定層式晶析脱リン法

現在下水の処理に実施されている 3次処理には沪過によるSS除去が多い。沪過砂程度の粒径の種晶を固定層とした晶析脱リン装置を実用化すれば，晶析操作によってリンの除去と同時にSSの除去も期待できると考えて固定層式晶析脱リン法の検討を行った[8,9]。

１）実験方法

ａ．合成水による実験

内径30mm，長さ 1m のアクリル製カラムに，種晶として粒径 0.5～1.0 mmに調整したリン鉱石PR-3を300ml(見掛け容積）充填し，２．１）ａ．の実験と同様な試薬を用いて調整したリン濃度3.3mg/l,総アルカリ度約100mg/lの合成水にカラム入口で塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を連続注入して，カルシウム濃度を約40mg/l，pHを約 9とし，600ml/h の流速で種晶を充填したカラムに上向流で通水した。通水期間中，処理水を用いて 2日～3 日に 1度の頻度で種晶充填層の洗浄を行った。

ｂ．下水２次処理水による実験

下水２次処理水を用いて，合成水と同様な方法でリン除去実験を行った。実験に用いた下水のリン濃度は 1.5～ 6mg/l，SSは 5～20mg/lであった。

２）実験結果と考察

図04-02　合成水を用いた連続脱リン実験結果を図04-02 に，また下水活性汚泥処理水を用いた実験結果を図04-03 に示す。

図04-03

合成水による実験結果では，70日間，処理水のリン濃度は 0.3mg/l以下となり，安定した処理効果が持続している。

また，下水活性汚泥処理水の脱リン実験でも，約 190日間にわたって安定した処理水質が得られている。下水活性汚泥処理水の脱リン実験におけるリンとSSの分析結果の一例を表04-01 に示す。リンの除去と同時にSSも除去されている。これは処理方式に固定層方式を採用したことにより，沪過作用も並行して行われたことによるものである。

表04-01

これらの結果から，固定層式晶析脱リン法は下水活性汚泥処理水中のリン除去技術として有効であることが示唆された。

なお，固定層式晶析脱リン法でリンとSS成分を同時除去した場合の種晶充填層の圧力損失の経時変化については第６章で詳しく検討する。

4．まとめ

リン酸カルシウムの晶析反応を利用して下水中のリンを除去する方法として，回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法について基礎的検討をおこなった。

回分式と連続式のいずれの方式でもリン含有水をリン酸カルシウムの溶解度と第２章で求めた式－(2-3) で示される過溶解度の関係から特定される準安定域の条件でヒドロキシアパタイトを主成分とする種晶と接触させることによってリンを除去できるが，大規模の下水処理に適用するためには工程管理の簡易化を図る上でも連続式が望ましい。連続式晶析脱リン装置の形式には，種晶を固定した固定層方式と，種晶を流動させる流動層方式が考えられる。いずれの方式も技術的には実用化可能である。しかし，下水活性汚泥処理水への適用を考えると，含まれているSSの影響も考慮する必要がある。

流動層方式とした場合は，SS共存条件で晶析を行うこととなる。晶析脱リン法は過飽和条件で種晶と接触させ，種晶表面に結晶を析出させることによってリンを除去するのが最も大きな特徴である。過飽和条件でSSが共存すると，SSが結晶成長の一種の核となってSS表面に結晶が析出し，種晶表面への結晶の析出を阻害すると推測した。

本章では，種晶の粒径を下水の高度処理に適用している沪過装置の沪過砂程度の粒径(0.5～1.0mm)とした固定層方式とすることによってリンの除去と同時にSSの除去も可能となることを明らかにした。

引用文献

１）鴨田稔：“製糖工業における晶析操作”化学工学，33(9),828(1969)．

２）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Stumn,W.,：“Calcium Phosphate Precipitation in Wastewater Treatment ” Water,67(107),279(1970)．

３）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Easteman,J.：“Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values” Jour.WPCF,45(4),620(1973)．

４）上甲勲：“晶析法による下水中のリンの除去”国立公害研究所調査報告，第21号，ｐ92(B-21-1982)．

５）城塚正，豊倉賢：“晶析操作の進歩と研究の動向”化学工学，33(9),818(1969)．

６）化学工学協会編：化学工学便覧（３版），ｐ421，丸善（1968）．

７）豊倉賢，青山吉雄：“晶析”，p71，化学工業社（1972）．

８）沢田茂樹，上甲勲，後藤忠一：“流動層条件下における晶析脱リン反応の特性”化学工学協会第18回秋季大会研究発表講演要旨集，ｐ623（1984）．

９）沢田茂樹，上甲勲，後藤忠一：“　晶析脱リン反応と脱リン剤の再生”化学工学協会第50年会講演要旨集，ｐ143(1985)．

１０）沢田茂樹，大橋紀夫，後藤忠一：“多段流動層方式を採用した晶析脱リン装置－下水２次処理水への適用－”第22回下水道研究発表会講演集，ｐ337(1985)．

１１）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリン除去に関する研究（第１報）－晶析反応条件の検討－”下水道協会誌，17(197),43(1980).

１２）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第２報）－固定層方式における処理条件の検討－”下水道協会誌，18(200),1(1981)．

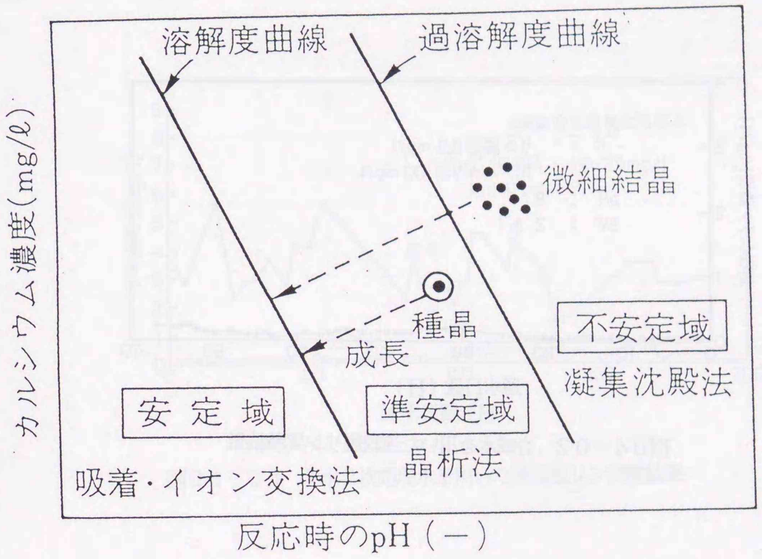


図０４－０１　晶析脱リン操作条件の概念図

図04-02

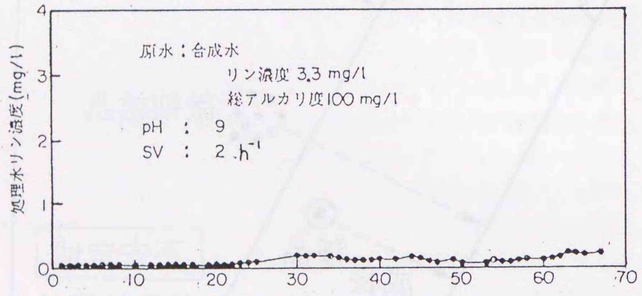


図０４－０２　合成水を用いた連続脱リン実験結果

図04-03

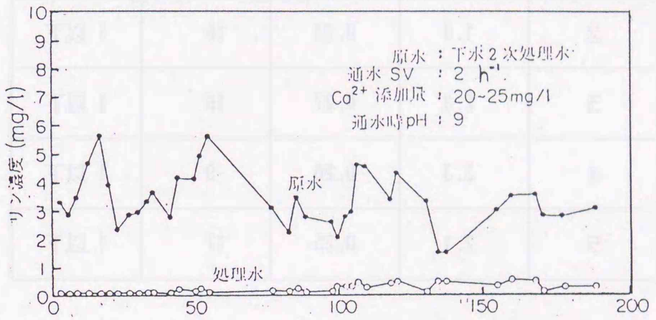


図０４－０３　下水２次処理水を用いた連続脱リン実験結果

表０４－０１　晶析処理水の水質分析例

項目 / No. 試料	リン濃度（mg/l）		SS（mg/l）	
	原水	処理水	原水	処理水
1	4.6	0.47	8	1 以下
2	1.8	0.31	16	1 以下
3	2.8	0.27	16	1 以下
4	3.3	0.26	9	1 以下
5	2.1	0.25	17	1 以下

第5章　晶析脱リン装置設計のための反応速度論的研究

第５章　晶析脱リン装置設計のための反応速度論的研究

１．概説

従来，晶析装置の適切な設計のために，その反応速度論的検討を，結晶種生成速度，結晶成長速度，晶析現象に対する第三物質の影響などについていろいろの分野で幅広く検討されている[1~3]。

結晶の成長速度は，一般的には（5-1)式のように結晶表面積と過飽和度のｍ乗に比例する形で表される[4,5]。

$$dm/dt = k_r \cdot A(C_i - C_s)^m \quad \cdots(5\text{-}1)$$

ここで，
ｄｍ：ｄｔ時間中の結晶成長量
k_r：表面晶析速度定数
Ａ　：結晶表面積
C_i：結晶表面の溶質濃度
C_s：飽和時の溶質濃度

結晶の成長は，溶質の結晶面への輸送，ならびに結晶表面で溶質が結晶格子へ取り入れられる表面反応とからなると考えられている。

容積Ｖの一定温度の過飽和溶液中に表面積Ａの結晶を懸垂し，液を撹拌してこれを成長させる場合を考えてみる。結晶表面における液の濃度は液本体の濃度Ｃと飽和濃度C_sとの間のある値C_iをとると考えられるので表面反応による溶質の消失速度は次式(5-2) で与えられる。

$$-V \cdot dC/dt = k_r A(C_i - C_s)^m \quad \cdots(5\text{-}2)$$

ここで
k_r：表面反応の速度定数

一方，拡散によって溶質が液本体から結晶表面まで運ばれる速度は次式（5-3)で表される。

$$-V \cdot dC/dt = k_d A (C - C_i) \quad \cdots (5\text{-}3)$$

ここで
k_d ：物質移動係数

定常状態ではこれら二つの過程は等しい速度となるから(5-2) 式と（5-3)式より

$$-V \cdot dC/dt = K_o A (C - C_s)^n \quad \cdots (5\text{-}4)$$

となる。ここで
K_o ：総括成長速度係数
である[3)]。

本章では，晶析脱リン反応の反応次数と，反応速度におよぼす水温とpHの影響について検討した。また，反応速度の経時変化についても検討した。

２．反応次数と総括容量係数（K_{La}）

２．１　回分法による反応速度の検討

本節では回分法による脱リン実験を行い晶析反応速度について検討した。

１）実験方法

リン濃度を 1mg/lおよび 2mg/lに，総アルカリ度を100mg/l,カルシウムイオン濃度を45mg/lに調整した合成水を用いた。pHを 9に調整した合成水を有効容積3.5 lの撹拌槽に採り，粒径0.25～0.35mmの種晶（リン鉱石PR-6）を35g 添加して反応させた。晶析反応過程でpHが変化しないように，酸およびアルカリを注入して，pHが常に 9となるように調整した。一定時間毎に反応液を分取して，溶解性リン濃度の経時変化を調べた。

２）実験結果と考察

回分式反応の場合の晶析脱リンの反応速度は次式(5-5)で表すことができる[3,6)]。

$$dC/dt = -K_{La} \cdot W (C - C_s)^n / V \quad \cdots (5\text{-}5)$$

ここで
K_{La}：総括容量係数〔kg-P/kg-脱リン剤・（ΔC）^{n} ・h〕
W　：脱リン剤量〔 kg-脱リン剤〕
V　：反応溶液量〔kg-soln 〕
C　：溶液中のリン濃度〔kg-P/kg-soln〕
C_s ：ヒドロキシアパタイトの溶解度に基づくリンの飽和濃度〔kg-P/kg-soln〕

図05-01

回分実験で得られた結果をlog(ｄＣ／ｄｔ)とlog(Ｃ－Ｃ∞)の関係で図示して，その傾きより反応次数：ｎを求めた。結果を図０５－０１に示す。ここでＣ∞は，種晶の溶解実験で得た飽和リン濃度の値を用いた。プロットの傾きから求めたｎは，初期リン濃度 1mg/lのときでｎ＝0.76， 2mg/lのときでｎ＝1.24となった。これらの結果から，初期リン濃度が 1～2 mg/lの範囲ではｎ＝1 と近似できることが分かった[6]。この結果を (5-5)式に適用すると，回分式反応の場合の脱リン反応速度は次式 (5-6)のように表すことができる。

$$dC/dt = -K_{La} \cdot W (C - C_{\infty}) / V \quad \cdots(5\text{-}6)$$

晶析脱リン反応で種晶表面に析出する結晶がヒドロキシアパタイトの場合，溶解平衡は次式で示される。

$$Ca_5 OH(PO_4)_{3\,(s)} = 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \quad \cdots(5\text{-}7)$$

(5-7) 式の溶解平衡におけるlog(平衡定数) は－55.6である[7]。したがって，ヒドロキシアパタイトの飽和リン濃度は，濃度をモル濃度で表すと，次式の関係より求めることができる。

$$[Ca]^5 [OH] [PO_4]^3 = 10^{-55.6} \quad \cdots(5\text{-}8)$$

下水活性汚泥処理水を対象とした標準的な晶析反応条件は　pH：9 ，Ca:40mg/l(＝10^{-3} mol/l) の条件では，PO_4^{3-}濃度は十分に小さいためＣ∞＝0 とみなすことができる。したがって，(5-6)式は

$$dC/dt = -K_{La} \cdot W \cdot C / V \quad \cdots(5\text{-}9)$$

となる。
また，(5-9) 式を積分して

$$\ln(C/C_0) = -K_{La} \cdot (W/V) \cdot t \quad \cdots(5\text{-}10)$$

ここで
Ｃ₀：初期リン濃度〔kg-P/kg-soln〕
Ｃ　：ｔ時間後のリン濃度〔kg-P/kg-soln〕
ｔ　：反応時間〔ｈ〕

となる。

回分実験で得られたln(Ｃ／Ｃ₀)との関係を図示し，その傾きよりＫ$_{La}$をもとめることができる。

２．２　連続法（カラム通水法）の反応モデルとＫ$_{La}$の求め方

脱リン剤を充填したカラムに，リン含有水を連続的に通水して晶析脱リン反応を行う場合のカラム内の反応モデルを図05-02 に示す。

図05-02

カラム通水法におけるカラム内の流れは，流れ方向で混合が起こらない押し出し流れと仮定できる。図05-02 に示したカラム内の微少部分（脱リン剤量：ｄＷ，保有水量：ｄＶ）の物質収支より次式（5-11）が得られる。

$$dV \cdot dC/dt = F\{C-(C+dC)\} - dW \cdot K_{La}(C-C_s) \quad \cdots(5\text{-}11)$$

ここで

Ｖ　：保有水量〔kg-soln 〕
Ｃ　：リン濃度〔kg-P/kg-soln〕
ｔ　：反応時間〔ｈ〕
Ｆ　：通液量〔kg-soln/h 〕
Ｗ　：脱リン剤量〔 kg-脱リン剤〕
Ｋ$_{La}$：総括容量係数〔kg-P/kg-脱リン剤・ΔＣ・ｈ〕

前述のようにヒドロキシアパタイトの場合Ｃ$_s$＝0 とみなせる。また，定常状態ではｄＣ／ｄｔ＝0 であるから，(5-11)式は

$$F \cdot dC = -dW \cdot K_{La} \cdot C \quad \cdots(5\text{-}12)$$

となる。

カラムの入口と出口の間で積分すると

$$\int (dC/C) = -(1/F) \cdot K_{La} \int dW$$

$$\ln(C_e/C_o) = -(W/F) \cdot K_{La} \quad \cdots(5\text{-}13)$$

が得られる。ここで

Ｃ$_o$：カラム入口リン濃度〔kg-P/kg-soln〕
Ｃ$_e$：カラム出口リン濃度〔kg-P/kg-soln〕

(5-13)式を用いて，カラム通水試験の入口と出口のリン濃度よりＫ$_{La}$を求めることができる。

また，(5-13)式において見掛けの接触時間（空間時間）ｔ＝Ｖ／Ｆの考えを導入すると，(5-13)式は(5-10)式と同じ形になる。すなわち，カラム内の流れが押し出し流れであればその反応速度式は回分式の場合の反応速度式と同じになる。

３．水温の影響

晶析脱リン法を下水２次処理水のリン除去に適用する場合，対象水の温度変化を考慮しておく必要がある。晶析脱リン反応速度は水温の低下につれて減少すると考えられ装置設計上重要な検討項目である。したがって，年間を通してある目標水質の処理水を得るためには，最低水温時における脱リン反応速度を把握する必要がある。

本節では，水温と脱リン反応速度の関係を，合成水を用いたカラム通水実験により検討した。

１）実験方法

内径30mm，長さ500mm の２重管構造カラムを用い，外側に恒温水を循環させて水温を一定とする方式で通水実験を行った。粒径0.3 ～1.5mm の脱リン剤150ml をカラムに充填し，リン濃度 1mg/lの合成水を300ml/h（LV ：42.5cm/h）の流速で上向流で通水した。水温を10～40℃の範囲で変化させて，水温と脱リン性能の関係を求めた。

脱リン剤は，実際の下水活性汚泥処理水の脱リンに一定期間使用して，ほぼ定常状態になったもの３種を用いて比較検討した。３種の脱リン剤の粒径は次に示す通りそれぞれ異なっている。

種類	粒径
脱リン剤①[注)]	Ｂ下水処理場使用物，0.42～0.84mm
脱リン剤②[注)]	Ｄ下水処理場使用物，0.42～1.5 mm
脱リン剤③[注)]	Ｅ廃水処理場使用物，0.3 ～0.71mm

[注)]：ヨルダン産リン鉱石 PR-6

２）実験結果と考察

カラム通水実験での入口と出口のリン濃度を測定し，各水温におけるK_{La}を求めた。カラム内の流れは押し出し流れと仮定できるから，K_{La}は(5-13)式より求めることができる。この際，出口のリン濃度は，各水温で定常となったところの値を用いた。

３種の脱リン剤について，K_{La}と水温の関係を求めた結果を図05-03 に示す。図05-03 は，横軸に絶対温度の逆数，縦軸にK_{La}の対数目盛りをとり示したArrhenius プロットである。図05-03 より，3 種の脱リン剤はともに水温の影響が大きくその傾きが等しいことが明らかになった。

図05-03

この傾きから，

Arrhenius の式：$K_{La}=A\cdot\exp(-E_a/RT)$

を用いてこの反応の活性化エネルギー：E_a を求めると E_a ＝15.7kcal/molとなった。Zoltek(1974)[8)]が行った同様の実験結果をArrhenius プロットで示すと図05-04 となる。この結果より求めたE_a は17.9kcal/molとなり，今回の実験結果から求めた結果とほぼ一致した。

図05-04

以上の結果から，水温のK_{La}に対する影響は次式で表すことができる。

$$K_{La}\propto \exp(-7900/T) \qquad \cdots(5\text{-}14)$$

実際の下水活性汚泥処理水にこの方法を適用する場合，四季の水温変動で処理水リン濃度が変動することになる。したがって，目標とする処理水質を得るためには，対象水の温度を考慮して安全率をみた設計をするか，もしくは，処理水の温度に応じて操作過飽和度を変えるための操作条件の選定が必要となることを明らかにした。

４．ｐＨの影響

図05-05

回分実験とカラム通水実験結果から求めたK_{La}とｐＨの関係を図05-05 に示す。回分実験は，霞ヶ浦に隣接するＤ下水処理場の砂沪過処理水に所定量のリン酸二水素ナトリウムを添加してリン濃度を調整した水を原水に用いた晶析脱リン実験で約 1カ年使用して脱リン性能がほぼ定常状態になった脱リン剤を0.25～0.35mmの粒径に篩い分けた小粒径のものを用いた。なお，Ｄ下水処理場では曝気槽に硫酸アルミニウムを添加してリン除去を行っている。

一方，カラム通水実験には，生活廃水の硝化・脱窒処理水のリン除去を目的に晶析脱リン法を採用しているＥ廃水処理場[9]の脱リンに約 7ケ月使用して脱リン性能がほぼ定常状態になった粒径0.3 ～0.71mmの脱リン剤を用いて行った。なお，回分実験は，pHコントローラーによりpHを一定条件として行い，カラム通水実験は入口pHを一定として行ったものである。

図05-05 に示したように，K_{La}の対数とpHの間には直線関係が成立し，次式(5-15)で表すことができた。

$$K_{La} \propto \exp(1.44 \times pH) \quad \cdots(5\text{-}15)$$

５．K_{La}の経時変化

図05-05
図05-06

博多湾に隣接するＢ下水処理場の活性汚泥処理水を対象として行った晶析脱リン実験に用いた脱リン剤（ヨルダン産リン鉱石PR-6）と，Ｅ廃水処理場（前述）の脱リン剤（ヨルダン産リン鉱石PR-6）のK_{La}の経時変化を図05-06 と図05-07 に示す。なお，K_{La}の値は，(5-14)式と(5-15)式の関係から水温とpHの影響を補正し，水温20℃，pH＝9 の場合に換算して示している。横軸は通水倍量(BV)で示した。K_{La}（θ＝20℃，pH＝9 ）を用いることにより，水温やpHの変動の影響を消去し，脱リン剤の性能の推移をK_{La}の経時変化として推定することができる。

図05-06 と図05-07 のいずれの場合もK_{La}は，通水倍量の増加とともに単調減少していく傾向が認められる。K_{La}の減少速度は次式(5-16)で表せるので，その減少速度をべき指数 mの値で比較できる。

$$K_{La} = C \cdot N^{m} \quad \cdots(5\text{-}16)$$

ここで，
Ｎ　　：通水倍量〔BV〕
Ｃ，ｍ：定数

図05-06 に示したＢ下水処理場での結果はｍ＝－0.785，図05-07 に示したＥ廃水処理場の結果はｍ＝－0.620 となっている。適用した処理場の水質条件の違いが影響していると考えられる。K_{La}の経時変化の原因については，第６章“固定層式晶析脱リン装置”と第７章“晶析脱リン反応に及ぼす水質の影響”で詳しく検討し考察する。

6．まとめ

晶析脱リン反応について速度的検討を行った。回分実験結果から，対象水中のリン濃度が 1～ 2mg/lの場合，晶析脱リン反応は１次式で近似でき，(5-6) 式で表せることを確認した。

$$dC/dt = -K_{La} \cdot W(C - C_s)/V \quad \cdots(5\text{-}6)$$

カラム通水実験で(5-13)式を用いて晶析脱リン反応の総括容量係数：K_{La}を求める方法で，水温とpHの影響について検討した。

$$\ln(C_e/C_0) = -(W/F) \cdot K_{La} \quad \cdots(5\text{-}13)$$

水温の影響は(5-14)式で，pHの影響は(5-15)式で表すことができることを明らかにした。

$$K_{La} \propto \exp(-7900/T) \quad \cdots(5\text{-}14)$$

$$K_{La} \propto \exp(1.44 \times pH) \quad \cdots(5\text{-}15)$$

また，K_{La}は通水倍量の増加とともに単調減少していく傾向があり，その減少速度は（5-16）式で表すことができることも明らかにした。

$$K_{La} = C \cdot N^m \quad \cdots(5\text{-}16)$$

引用文献

１）化学工学協会編：化学工学便覧（第３版），p421，丸善（1968）．

２）城塚正，豊倉賢：“晶析操作の進歩と研究の動向”化学工学，33(9)，816(1969)．

３）藤田重文，東畑平一郎編：化学工学Ⅲ，p377，東京化学同人(1963)．

４）八幡屋正：新化学工学講座Ⅳ－３－結晶化－，p18,日刊工業新聞社．

５）豊倉賢，青山吉雄：晶析，p14 ，化学工業社(1972)．

６）沢田繁樹，上甲勲，後藤忠一：“晶析脱リン反応に及ぼす水温の影響”化学工学協会第49回年会講演要旨集，p101(1984)．

７）Stumm,W.and Morgan,J.J. ：“Aquatic Chemistry ” Interscience Publishers (1970) ．

８）Zoltek,J.Jr.：“Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation ” Jour.WPCF,46(11),2498(1974) ．

９）糸井邦，村上恭庸，平本浩：“晶析法による生活廃水の高度処理”第19回下水道研究発表会講演集，p347(1982)．

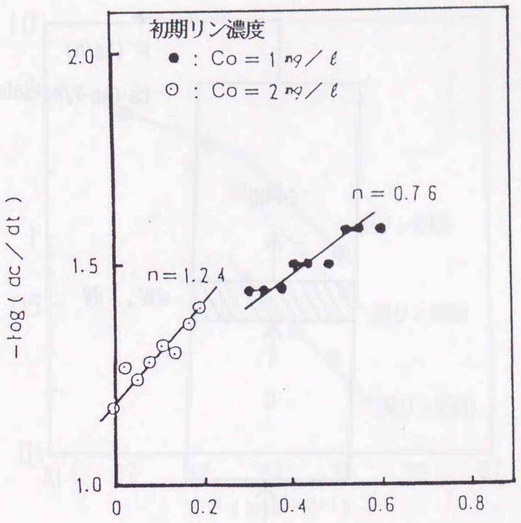


図０５－０１　晶析脱リンの反応次数

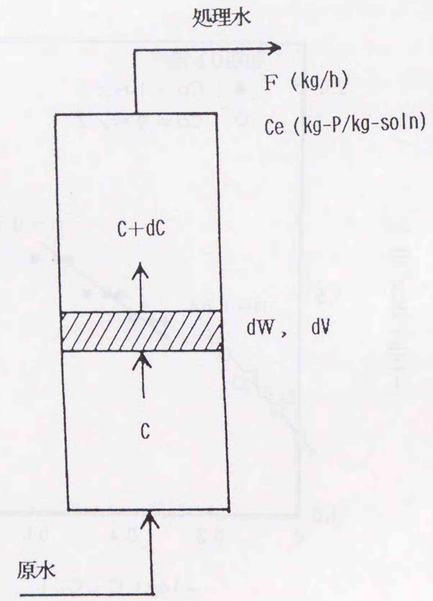


図０５－０２　カラム内の反応モデル

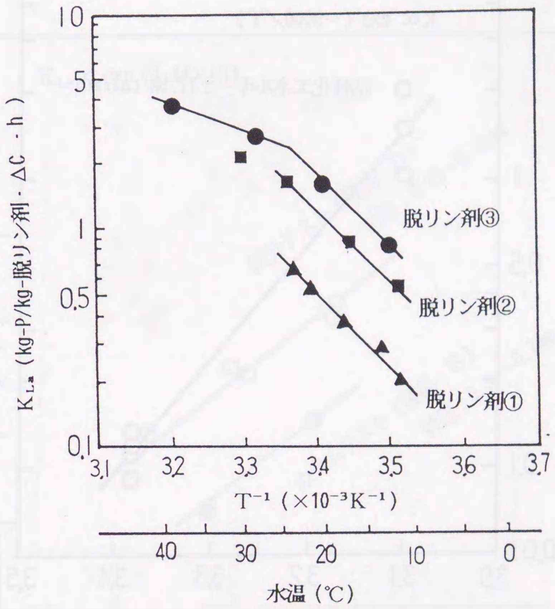


図０５－０３　K_{La}と水温の関係

図05-04

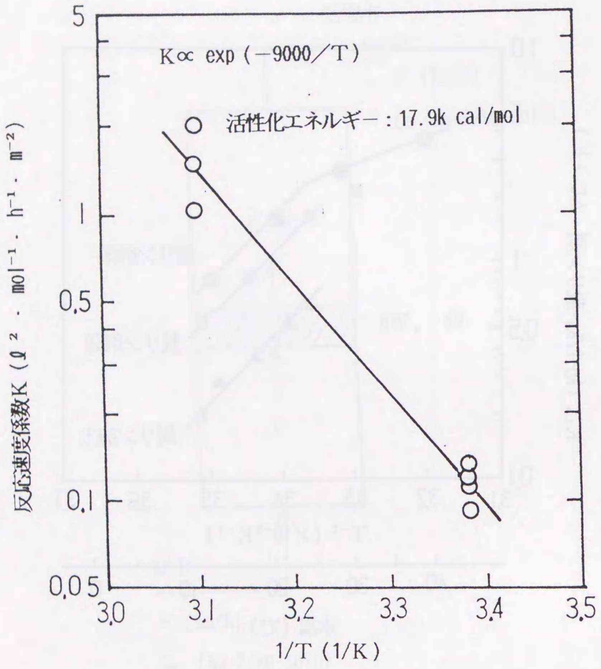


図０５－０４　Zoltek[8]の結果に基ずくArrhenius プロット

図05-05

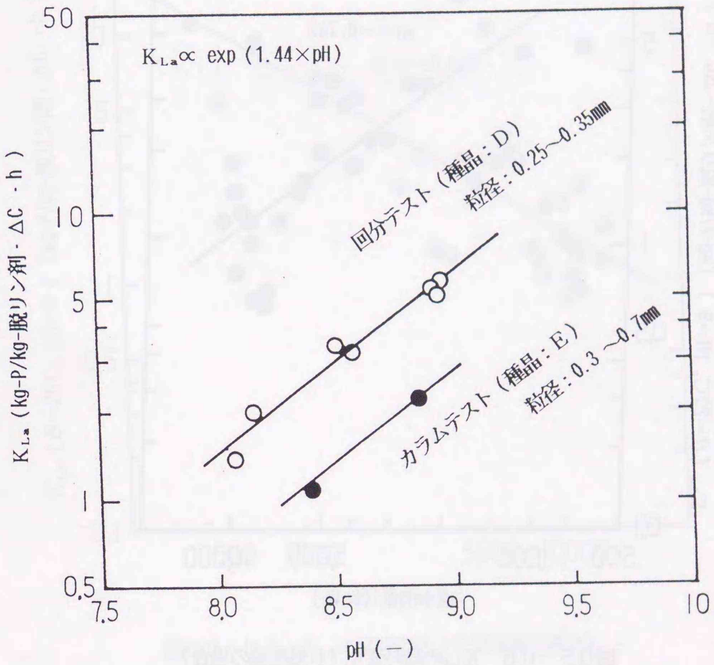


図０５－０５　K_{La}とpHの関係

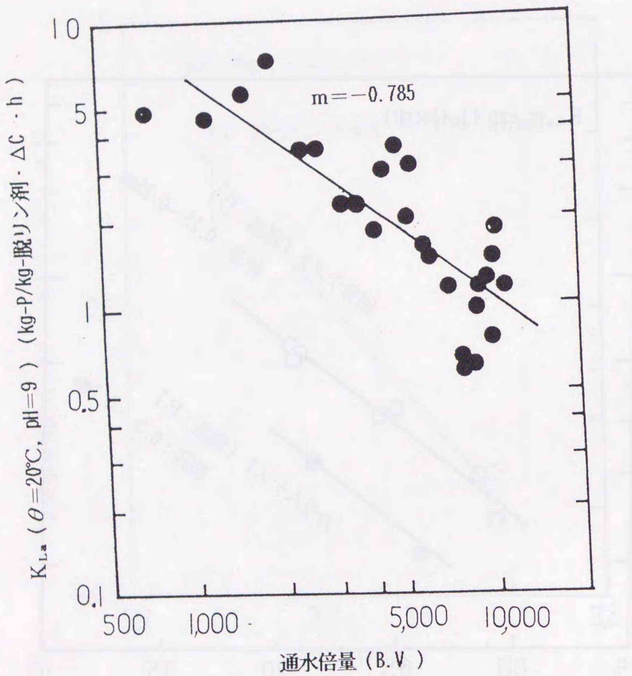


図05－06　$K_{L}a$の経時変化（B処理場の場合）

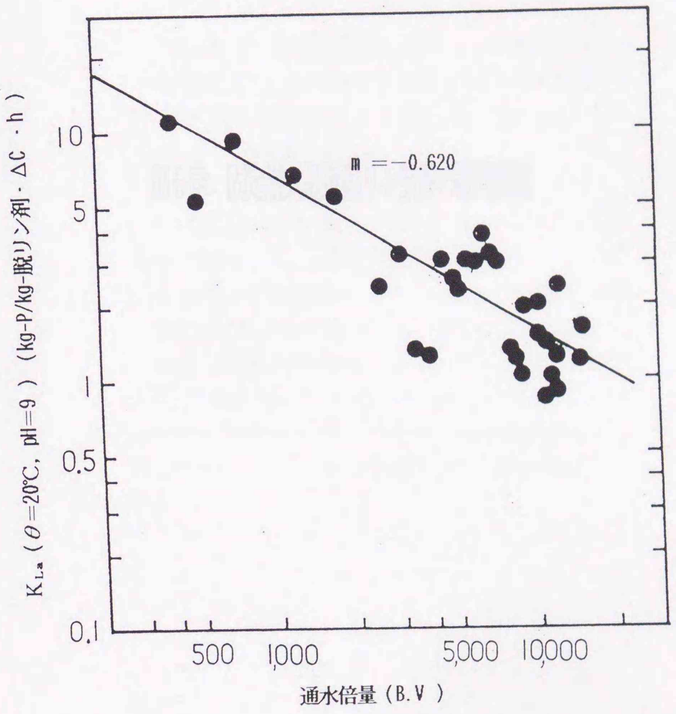


図05－07　$K_{L}a$の経時変化（E処理場の場合）

第6章　固定層式晶析脱リン装置の開発研究

第６章　固定層式晶析脱リン装置の開発研究

１．概説

第４章で，晶析脱リン法を下水の生物処理水中のリン除去法として適用する場合，種晶の粒径を下水の高度処理に用いている沪過装置の沪過砂程度の粒径(0.5～1.0㎜）とした固定層方式とすることによって，リンの除去と同時にSSの除去も可能となることを明らかにした[1)]。

本章では，粒状の種晶を充填した固定層方式による脱リン実験を行い，種晶粒径の影響，通液速度（SV）の影響，対象水中の懸濁物質（SS）の影響，リン濃度の影響，種晶充填層の洗浄の影響などについて明らかにした。また，晶析反応操作条件と晶析率の関係についても検討した。更に，50m³ ／d 規模と240m³ /d規模のパイロットプラントにより装置の運転操作と処理性能を確認し，固定層式晶析脱リン装置の実用化の検討を行った。

２．上向流式晶析脱リン装置

下水の高度処理に用いられている沪過装置を水流方向で分類すると，下向流式と上向流式になる[2,3]。

重力式下向流沪過は，比重が1.5 程度のアンスラサイト，2.6 程度の砂，4.0 程度のガーネットを 2層あるい 3層に充填して，沪層を粗粒径から細粒径へと逆粒度構成とし，SSの捕捉能力を高めた多層沪過方式が実際的である[3]。

一方，上向流沪過は， 1～ 2mmの比較的粗い粒径の砂を充填し，逆洗によって成層化された沪層内を，下部から上部へ通水する方式であり，粗から細へと自然に逆粒度構成となった沪層でSSの立体的捕捉を可能とした点に特徴がある[3]。

粒状種晶を充填した固定層式晶析脱リン装置では処理対象水中のSSは通水操作時に種晶固定層の沪過効果で種晶充填層に捕捉され除去される。したがって，ある頻度で種晶充填層に捕捉されたSSを排出するために種晶充填層の洗浄操作が必要になってくる。

下向流式と上向流式のいずれの場合も種晶の充填層は上向流の洗浄操作によって成層化され，常に微細種晶ほど上部に位置することになる。種晶の脱リン性能を考えると，種晶の粒径が小さい程，種晶表面積は大きくなり晶析脱リン反応速度が大きくなると予想できる。処理水中に残存するリン濃度は種晶充填層通水時に最後に接触する種晶の脱リン性能によって大きく影響される。したがって，常に晶析脱リン反応速度が大きいことが期待できる粒径の小さい種晶と最後に接触することになる上向流式が望ましいと判断し，上向流式晶析脱リン装置の実用化の検討を行った。

２．１　種晶の粒径の影響

粒径の異なるフロリダ産リン鉱石PR-2を種晶に用いて晶析脱リン実験を行い，脱リン性能におよぼす種晶粒径の影響について検討した。

１）実験方法

フロリダ産リン鉱石を1.0 ～0.5mm(16～32メッシュ），0.5 ～0.25mm(32 ～60メッシュ），0.25～0.125mm(60～120 メッシュ）の粒径に篩い分けした後，各々の粒径のリン鉱石を種晶に用いて晶析脱リン実験を行った。

晶析脱リン実験は，内径30mm，長さ500mm のアクリルカラムに，所定の粒径に調整した種晶を150ml 充填し，リン濃度3.5mg/l ，総アルカリ度約100mg/l の合成水にカラム入口で塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を連続注入して，カルシウム濃度を約40mg/l，pHを約9 とし，300ml/h （空塔線速度LV:42.5cm/h)の流速で種晶を充填したカラムに上向流で通水して行った。

２）実験結果と考察

用いた種晶の平均粒径と処理水中のリン濃度の関係を図06-01 に示す。同じ産地のリン鉱石を種晶に用いた場合でも粒径が小さい場合の方が処理水のリン濃度は低くなっている。すなわち，粒径が小さい種晶の方がリンの除去性能が高いことが分かる。また，図06-01 には実験に用いた各粒径のリン鉱石（種晶）について測定した比表面積も示している。粒径の小さいものの方が比表面積は大きい値を示している。

図06-01

２．２　空塔速度（ＳＶ）の影響

種晶充填層に通液処理する際の通液速度（SV：Space Velocity）の影響を調べた。

１）実験方法

実際の下水活性汚泥処理水の脱リンに一定期間使用して，脱リン性能がほぼ定常状態になった粒径 0.5～0.7mm の種晶 150mlを内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに充填し，合成水を用いて通液速度の異なる 4条件（①～④）で晶析脱リン実験を行った。

条件	①	②	③	④
SV（1/h）：	1.0	1.5	2.0	3.0
LV（cm/h）：	21.3	31.9	42.5	63.8

カラム入口での液組成は次のように調整して通液した。

リン濃度	： 2 mg/l
カルシウムイオン濃度	： 85 mg/l
マグネシウムイオン濃度	： 50 mg/l
硫酸イオン濃度	：200 mg/l
フッ素イオン濃度	： 3 mg/l
総アルカリ度	：100 mg/l
ｐＨ	：8.5 (-)

２）実験結果と考察

SVの異なる条件で通水した場合の各条件での処理水リン濃度の経時変化を図06-02 に示す。通水開始後7 日目までは処理水のリン濃度は次第に高くなる傾向を示している。しかし，それ以後は多少変動はあるもののほぼ安定したリン濃度となっている。通水開始直後から数日間高いリン除去性能を示しているのは実験に先立ち種晶を静置保存していたために種晶表面に析出していた結晶が熟成して種晶の賦活効果が現れたものと判断している。種晶の賦活効果については第８章で詳しく検討するので本節ではこれ以上の考察は省略する。

図06-02

図06-02 に示した各条件での処理水リン濃度の測定結果から通水開始後13日～23日の処理水リン濃度の平均値を求め，SVの条件から求めた接触時間と処理水リン濃度の関係として図06-03 に示す。また，各条件での処理結果から第５章で検討した（5-13）式を使って求めたK_{La}の値も図06-03 に示している。SV（LV）の異なる条件での実験結果から求めたK_{La}の値がほぼ一定となっていることから，晶析脱リン反応は表面晶析段階が支配的となっていると判断できる。

図06-03

カラム通水法による晶析脱リン反応を表す式としての(5-13)式の正しさが実験的に確かめられた。

２．３　ＳＳの影響

固定層式晶析脱リン法で下水活性汚泥処理水を通水処理した場合，処理水中に含まれるSS成分は種晶充填層に捕捉されて沪別される。その結果，種晶充填層に捕捉されたSSが種晶表面を汚染し，脱リン効果が低下することも考えられる。下水活性汚泥処理水中のSSが晶析脱リン反応に及ぼす影響を把握するために，あらかじめ砂沪過した後に晶析脱リン操作を行う処理方式と，晶析脱リン操作と同時にSSの除去を行う直接晶析脱リン沪過法の比較実験を行い，両方式について比較検討した[1]。

１）実験方法

下水活性汚泥処理水を粒径 0.5～1.0mm(32～16メッシュ)，厚さ 21.3cm の砂充填層で沪過してSSを除去した後に，塩化カルシウムの水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加して晶析反応が生ずる条件に調整した後種晶充填層に通水してリンを除去する方法と，下水活性汚泥処理水に塩化カルシウムの水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加して晶析反応が生ずる条件に調整した後，直接種晶充填層に通水してリンとSSを同時に除去する方法について比較実験を行った。砂充填層または種晶充填層に捕捉されたSS除去のための洗浄操作は，2日に 1度の頻度で水道水を種晶充填層が20～30%膨脹して流動化する流速（LV：約30m/h）で種晶充填層の底部から上向流で通水（通水液時間： 3分間）する方法で行った。

種晶には粒径 0.5～1.0mm に調整したヨルダン産リン鉱石PR-6を用いた。

２）実験結果と考察

活性汚泥処理水を沪過後晶析脱リンする方法と直接晶析脱リンする方法の処理水リン濃度の経時変化を図06-04に示す。両方法の処理水リン濃度の差はほとんど無く，SSの同時除去による脱リン効果への悪影響は認められなかった。したがって，下水活性汚泥処理水を直接晶析脱リンする方式が適用できると判断した[1]。

図06-04

２．４　原水リン濃度の影響

－濃度変動対策としての平滑化処理法の検討－

晶析法で下水中のリンを除去する場合，主としてリン濃度とカルシウムイオン濃度および㏗によって支配されるリン酸カルシウム生成の準安定領域で種晶（晶析脱リン剤）と接触させることが重要である[4]。しかし，実廃水を対象とした場合には原水リン濃度の時間変動があるため，反応条件の選定が難しい。本節では，晶析脱リン法における原水リン濃度の影響を考察し，濃度変動対策としての平滑化処理法について合成水を用いたカラム通水実験で検討した。

1）原水リン濃度と晶析反応条件の関係

図06-05

図06-06

図06-07

図06-08

図06-05 に示すような原水中のリン濃度の変動がある場合，リン濃度ａに対応した最適反応条件は図06-06 に に示した過溶解度線ａ上の条件である。一方，リン濃度ｂに対応した最適反応条件は，過溶解度線ｂ上の条件となる。過溶解度線ａ上の条件で操作した場合，除去されるリンの大部分は晶析反応で除去される。しかし，過飽和度（図06-06 中のℓ ａで代表される）が小さいため，リンの除去率は低下する。一方，過溶解度線ｂ上の条件で操作した場合には，過飽和度（図06-06 中のℓ ｂで代表される）が大きいため，リンの除去率は高くなる。しかし，図06-05 の斜線部のリンは凝析し，微細な沈殿物を発生する。このような条件で生成した沈殿物は，固定層式晶析脱リン塔に通水する際，支持砂利層（図06-07 ）や脱リン剤充填層の沪過作用で除去されるが，充填層の洗浄操作（逆洗）時に洗浄排水中に排出される。したがって，晶析率（脱リン剤表面に固着する割合）は低下する。処理水量50m³ /dのパイロット・プラント（詳細については本章４節で記述した）の運転結果から，原水リン濃度と石灰添加後の溶解性リン濃度の変化の一例を図06-08 に示す。図中の斜線部のリンは凝析沪過作用で除去されていることになる。原水リン濃度の変動が著しい場合には凝析沪過作用で除去されるリンの割合が増えてくるためリン濃度の平滑化処理が有効となる。

2）実験方法

内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに，粒径0.5 ～1.0mm のリン吸着剤（活性アルミナまたはリン鉱石）を150ml 充填し，リン濃度20mg/lまたは2mg/l ，pH 7 に調整した合成水（カルシウムイオンは含まない）をSV＝2/h の流速で，吸着平衡に達するまで通水処理した。続いて，SV＝3/h またはSV＝2/h の流速で原水リン濃度の変動（Case 1＝20→30→20→10→20mg/l，Case 2＝2 →3 →2mg/l ）を与え，処理水リン濃度の変化を測定した[5)]。

活性アルミナは水沢化学工業（株）製 Neobead D-3を用いた。

３）実験結果と考察

活性アルミナを充填してSV＝3/h の条件で通水処理した場合の原水リン濃度と処理水リン濃度の変化を図06-09に示す。原水リン濃度の変動幅30～10mg/lに対し処理水リン濃度は24.0～18.5mg/lの範囲に平滑化された。

図06-09

活性アルミナの代わりにリン鉱石を充填して活性アルミナの場合と同様な条件で通水処理した場合の結果を図06-10 に示す。処理水リン濃度の変動幅は28.5～16.5mg/lとなったが，活性アルミナを用いた場合に比べて平滑化処理効果は小さかった。

図06-10

リン鉱石を充填してSV＝2/h の条件で同様な実験を行った場合の結果を図06-11 に示す。処理水リン濃度の変動幅は25.5～17.5mg/lとなり，SV＝3/h の条件で処理した場合に比べて平滑化処理効果は改善された。

図06-11

リン鉱石を充填してSV＝2/h の条件で原水リン濃度を2 ～3mg/l の範囲で変動させた場合の結果を図06-12 に示す。処理水リン濃度は1.8 ～1.9 mg/lの範囲でほぼ一定となり，原水リン濃度の変動の影響はほとんど現れなかった。

図06-12

粒径0.25～0.5mm に調整したヨルダン産リン鉱石を用いて測定したリンの吸着等温線を図06-13 に示す。図06-13 の結果からリン鉱石はリン濃度 2mg/lの場合には2.7 mg-P/g- リン鉱石 だけリンを吸着し，リン濃度 3mg/l の場合には 3.3mg-P/g- リン鉱石 までリンを吸着できることが分かる。したがって，原水リン濃度2mg/l に対して平衡吸着に達しリンの吸着性能を示さなくなった場合でも，原水リン濃度が 2から 3mg/lに上昇した場合には，さらに各リン濃度に対する平衡吸着量の差（3.3 －2.7 ＝0.6mg-P/g-リン鉱石）分だけリンを吸着できることになる。逆に，リン濃度が高濃度から低濃度に変化した場合には，平衡吸着量が低下するため，リンの放出現象が起こる。

図06-13

すなわち，リン吸着量が液側のリン濃度の変化に対応して可逆的に変化する吸着剤と接触させることによって原水リン濃度の変化を吸収し，リン濃度を平滑化できることが明らかになった。

原水リン濃度の変動が著しい条件で晶析脱リン法を適用する場合，晶析工程の前処理として，活性アルミナやリン鉱石のようなリン吸着剤の充填層に接触させると，リン吸着剤のリン吸脱着現象によって，リン濃度は平滑化できる。すなわち，図06-14 で示したような処理フローによって晶析脱リン工程に流入するリン濃度を平均化できる。したがって，晶析工程での反応条件の設定が容易となり，安定した晶析脱リン効果を達成することができると考えられる。

図06-14

２．５　上向流流動化による洗浄の影響

本章２．３節で検討したように，固定層式晶析脱リン法で下水活性汚泥処理水を通水処理した場合，処理水中に含まれるSS成分は種晶充填層の沪過作用で充填層に捕捉されて除去される。したがって，種晶充填層に捕捉されたSS除去のための充填層の洗浄操作が必要となってくる。この際，上向流洗浄水として下水活性汚泥処理水を用いるか，晶析処理水を用いるかの選択は装置のランニング・コストと処理効率に大きく影響してくる。

下水活性汚泥処理水と晶析処理水の水質上の大きな違いはSSの有無とリン濃度の差である。本節では，上向流洗浄水中のリン濃度の晶析脱リン効果におよぼす影響について検討した[1)]。

１）実験方法

本章２．３　１）で用いた晶析脱リン実験装置を用い，リン濃度 3.5mg/l，総アルカリ度約 100mg/lに調整した合成水をpH 9，カルシウムイオン濃度約 40mg/l ，SV 2 /hの条件で通水して晶析脱リン実験を行い，上向流洗浄条件の違いの影響を比較した。

上向流洗浄は種晶充填層が20～30%膨脹して流動化する流速（LV：約30m/h ）で 3分間通水する条件で行った。

２）実験結果と考察

リン濃度の異なる下水活性汚泥処理水と晶析処理水ならびにリンを含まない水として水道水を用いて種晶充填層を上向流流動化条件で洗浄し，洗浄後の晶析脱リン処理水への影響を比較した。結果を図06-15 に示す。洗浄後の晶析処理水のリン濃度は水道水洗浄の場合が最も低く，次に処理水洗浄となっている。両条件の場合の処理水リン濃度は共に 0.5mg/l以下となり安定した処理効果が達成されている。一方，下水活性汚泥処理水で洗浄した場合には脱リン効果が低下し，洗浄原水中のリン濃度が高いほど処理水のリン濃度も高くなる傾向を示している。図06-16 にリン濃度 3.5mg/lの原水洗浄を行った後の晶析処理水リン濃度と，まったく同じ条件で原水洗浄を行った後，リンを含まない水を晶析条件と同じ条件で通水処理した場合の処理水のリン濃度を比較して示す。両者のリン濃度の差はほとんど認められない。また，洗浄時のリンの収支から，リンを含む水で洗浄した場合，種晶充填層にリンが吸着される現象が確認された。

図06-15

図06-16

これらの結果より，リンを含む水で洗浄した場合はリンが種晶に吸着され，晶析操作時には種晶充填層でリンが除去されるため，充填層出口側の種晶は洗浄時に接触したリン濃度よりも低いリン濃度の水と接触することになるために，吸着したリンの脱着現象が起こり，見掛上晶析脱リン効果が低下していると判断した。

したがって，リン鉱石を種晶に用いて晶析法によりリン除去を行う場合，安定した処理効果を達成するためには，処理水洗浄を行うのが望ましい。

３．晶析反応操作条件と晶析率

第２章で，水中のリンをリン酸カルシウムの結晶として析出させるための反応条件について検討した。その結果，汚泥を発生させないで下水活性汚泥処理水のリンを除去する晶析反応条件として，リン濃度とカルシウム濃度およびpHによって支配されるリン酸カルシウム生成の準安定域の条件を求め，この条件下でヒドロキシアパタイトの種晶と接触させて晶析する方法がリンを除去するのに有効であることを確認した[5,6]。また，準安定域を支配するリン酸カルシウムの過溶解度を示す近似式として，回分法による実験結果より次式を求めた。

$$\log(P)=7.88-0.65\cdot pH-\log(Ca) \qquad \cdots(6\text{-}1)$$

ここに，
(P) ：リン濃度（mg/l）
(Ca)：カルシウム濃度(mg/l)

さらに，式(6-1）の関係式は，総アルカリ度が100mg/lの水質で，反応時間を 1時間とした場合の結晶の析出開始条件を示すものであり，これらの初期条件が異なる場合にはこの関係も異なってくるため，実際の処理操作で下水活性汚泥処理水に所定の薬品を添加してから種晶に接触するまでの時間を 1時間よりも短い時間で操作すれば，式(6-1）の関係より求めた過溶解度を過ぎても晶析反応の操作条件に入ることが推測できる。

本節ではこれらの関係をカラム通水実験で確認した。

１）実験方法

下水活性汚泥処理水の連続脱リン実験に約 150日間通水した粒径 0.5～1.0mm のヨルダン産リン鉱石PR-6をカラムに充填し，本章２．１　１）と同様な操作で脱リン実験を行なった。原水のリン濃度は 3mg/lおよび 5mg/lとし，通水速度はSV：2/h とした。カルシウム濃度とpHは，塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の添加量を変えて，次に示す３条件にした。なお，薬注後，種晶に接触するまでの滞留時間は 5分以下とした。

条件A…Ca^{2+}濃度：20～30mg/l
　　pH：9.5
条件B…Ca^{2+}濃度：40～50mg/l
　　pH：9.0
条件C…Ca^{2+}濃度：80～100mg/l
　　pH：8.5

晶析操作により除去されたリンの晶析率は，種晶充填層を晶析処理水を用いて 1日 1回の頻度で上向流洗浄し，通水時に除去されたリン量と洗浄操作によって排出されたリン量の収支より求めた。リンの除去率と晶析率の算出式を図06-17 に示した。なお，洗浄排水中のリンの定量は，塩酸を添加してpHを約 3とし， 1時間後に溶解性リン濃度を測定して行なった[1,7]。

図06-17

２）実験結果と考察

晶析反応操作条件と脱リン実験結果を表06-01 に示す。また晶析反応操作条件と式(6-1) の関係より求めた各リン濃度における過溶解度曲線との関係を図06-18 と図06-19 に示す。

表06-01
図06-18
図06-19

また，晶析反応操作条件における過飽和度の指標として，式(6-1) の係数 7.88 をK$_o$ に置換した式(6-2) の関係より求めたK$_o$ の値を表06-01 に示した。

$$K_o = \log(P_o) + \log(Ca_o) + 0.65 \cdot pH_o \quad \cdots(6\text{-}2)$$

ここに，
(P_o) ：原水リン濃度(mg/l)
(Ca_o) ：カラム入口のカルシウム濃度(mg/l)
(pH_o) ：カラム入口のpH（－）

図06-18 と表06-01 より，過溶解度線に隣接する 3条件：A-1 ，B-1 ，C-1 におけるリンの除去率はそれぞれ81，83，82%，晶析率はいずれも98%となっており， 3条件の結果がほぼ同じになることが分かる。

原水リン濃度が 5mg/lの場合には，リンの除去率は 3条件ともほとんど差が認められないが，晶析率はA-2 の条件だけが84%と低くなっている。一方，B-2 とC-2 の条件では，リン濃度が 3mg/lの場合の結果と同様に，95%以上の高い晶析率となっている。

表06-01 に示したK$_o$ の値では，A-2 の条件が最も大きく 8.32 となっている。このことから，A-2 の条件では操作過飽和度が過溶解度を越えた不安定域となり，原水中のリンの一部が種晶と接触する前に微小結晶となり，種晶充填層の沪過作用で除去されていると考えられる。このような状態で除去されたリンの大部分は上向流洗浄操作によって洗浄排水中に排出されることが確認された。

一方，条件B-2 およびC-2 のK$_o$ は 8.21 となっており，式(6-1) より求めた過溶解度（K$_o$ =7.88）を越えた反応条件となっている。このことは図06-19 の関係でも明らかである。しかし，晶析率では98%と高い値となっている。これは，原水に所定の薬品を添加してから種晶に接触するまでの時間を式（6-1)の関係を求めた1 時間の反応時間よりもはるかに短い時間（約 5分間）で操作したため，過溶解度が高pH側に移動し準安定域が広がったことによるものと考えられる[4,6]。

これらの結果から判断して，平均リン濃度が 3～4mg/l と予測されている下水活性汚泥処理水に本法を適用した場合，リンの大部分を晶析操作によって除去できることが分かる。

４．パイロット・プラントによる実用化試験

実験室でのカラム通水実験結果に基づき，神奈川県Ａ下水処理場内に，50m³ /d 規模の上向流式晶析脱リン装置のパイロット・プラントＡを設置し，約 7カ月間，本処理システムの実プラント試験を行った[1,8]。さらに，福岡市Ｂ下水処理場内に240m³ /d 規模のパイロット・プラントＢを設置し，実証実験を行った[7]。

実プラント試験では，大規模な施設への適用に当たっての装置面の検討を含めて，

①流入下水の水質変動の処理水質への影響，
②長期間の連続運転における処理水質の安定性，
③リンの収支

などを中心に検討した。

１）パイロット・プラントの概要と運転条件

図06-20

パイロット・プラントのフローシートを図02-20 に示す。パイロット・プラントＡとパイロット・プラントＢの基本フローはまったく同じである。

表06-02

パイロット・プラントの仕様と運転条件を表06-02 に示す。脱リン塔の形式はいずれも上向流１塔式とし，パイロット・プラントＡの場合は塔径900mm の円筒形とし，パイロット・プラントＢの場合は1250mm×1600mmの角型とした。脱リン剤にはいずれもヨルダン産リン鉱石を用いた。ただし，パイロット・プラントＡの場合は粒径を 0.5 ～1.0mm に調整したものを用い，パイロット・プラントＢの場合には，粒径を 0.4～0.8mm に調整したものを用いた。

運転操作は，下水活性汚泥処理水に，原水配管注入方式で消石灰乳液を添加し，晶析反応操作のためのpH調整とカルシウムイオンの供給を行った。脱リン剤充填層に捕捉されたSS除去のための脱リン剤充填層の洗浄操作は

２）運転結果および考察

ａ．晶析反応操作条件とするための消石灰の添加量

表06-03

パイロット・プラントＡに通水した下水活性汚泥処理水の水質を表06-03 に示す[1]。一般的な下水活性汚泥処理水の場合は，総アルカリ度が80～120mg/l といわれているが，現場実験を行ったＡ下水処理場の場合は，総アルカリ度が高く，140 ～290mg/l であった。Ａ下水処理場ではし尿の嫌気性消化脱離液が混入しているため，一般的な下水活性汚泥処理水に比べて総アルカリ度が高くなっている。このため，pHの緩衝能力が大きく，晶析反応条件に適したpH領域まで高めるに必要な消石灰の添加量は50～90mg/l（平均で約70mg/l）となった。

図06-21

総アルカリ度の異なる下水活性汚泥処理水を用いて，消石灰の添加量と添加後のpHの関係を測定した。結果を図06-21 に示す。消石灰添加後のpHは，総アルカリ度の大小によって大きく影響される。京才らは下水活性汚泥処理水に対する石灰添加量と添加後のpHの関係は次式によって近似できることを報告している[11]。

$$pH = 2.38 \log [Ca(OH)_2 / (M\text{-アルカリ度})] + 10.0 \cdots (6\text{-}3)$$

ここで，pH　　：石灰添加後のpH
$Ca(OH)_2$　：添加石灰量（ mg-$Ca(OH)_2$ ／l ）
M-アルカリ度：（mg-$CaCO_3$ ／l ）

図06-21 の結果もほぼ式-(6-3)を満足している。

晶析反応条件とするための条件制御を消石灰だけを添加して行う場合には，添加するカルシウム量とpHの関係が対象とする下水活性汚泥処理水の水質に支配されることになる。このような場合でも，概略の薬注条件は先に求めたリン酸カルシウムの過溶解度を示す近似式-(6-1)を用いて求めることができる。

また，カルシウム濃度とpHを変えて行ったカラム通水実験の結果（表06-01 ）について，晶析反応操作条件における過飽和度の指標として，式（6-2)の関係よりK。の値を求め，リンの除去率と晶析率との関係を表06-01に対比して示している。

式-(6-1)と式(6-2) の関係ならびに式-(6-3)で近似される消石灰の添加量とpHの関係から判断すると，総アルカリ度が80～120 mg/lの一般的な下水活性汚泥処理水を対象とする場合には，下水活性汚泥処理水中にはすでに20～30mg/lのカルシウムイオンを含んでいること（表06-03 ）を考慮すれば，晶析反応条件とするための消石灰の添加量は40～50mg/lで充分である。

b．リン除去性能

－パイロット・プラントAの運転結果－

図06-22

図06-23

通水開始後45日後の水質の経時変化と処理水質の一例を図06-22 に，200 日間にわたる連続通水実験結果を図06-23 に示す[1,8]。

図06-22 と図06-23 の結果から分かるように，本法は原水リン濃度の経時変化や経日変動にもかかわらず安定した除去性能を示し，リンと同時にSSも安定して除去できることが，パイロット・プラントの運転結果からも実証された。

また，図06-23 の結果でも，第3章の図03-04 や第4章の図04-03 に示したカラムによる連続通水実験結果の場合と同様に，通水開始後一定期間にわたって高除去率を示す状態が継続し，その後はほぼ定常状態となる傾向がみられる。しかし，この持続期間は図04-03 に示したカラム実験結果に比べて短くなっており，その後の定常状態における処理水のリン濃度も図04-03 の結果より高くなっている。

図06-23 に示したパイロット・プラントAによる連続通水実験結果と，図04-03 に示したカラムによる連続通水実験結果から，定常状態達成以後のリン除去性能を，原水リン濃度とリン除去率の関係として図06-24 に比較して示した。

図06-24

リン除去率は，原水リン濃度が高いほど大きくなる傾向を示している。また，同一原水リン濃度でのリンの除去率は，カラム通水実験の結果に比べて，パイロット・プラント通水実験結果の方が低くなっている。

これは，カラム通水実験の通水流速（SV＝2/h)に比べてパイロット・プラントの通水流速（平均SV＝2.3/h)を速くしたことと，薬注方式や洗浄方法などの運転条件の違い，ならびに総アルカリ度などの水質の違いが微妙に影響していると考えられる。

c．晶析反応操作条件と晶析率
－パイロット・プラントBの運転結果－

原水リン濃度の経時変化と処理水質の測定結果の例を図06-25 に示す。図06-25 に示した 3例とも，原水リン濃度の経時変化にかかわらず安定した処理水となっている。また，原水リン濃度と原水中のSS濃度ならびに消石灰添加後のSS濃度の経時変化と処理水質および晶析脱リン塔の損失水頭の経時変化を対比させて図06-26 に示す。消石灰の添加によってSS濃度が高くなりSSの負荷量が増加しているが，24時間通液後の損失水頭は10cm以下であり装置運転上の問題は認められない。

図06-25

図06-26

粒状種晶を充填した固定層式晶析脱リン法によって，リンとSSを同時に除去できることがパイロット・プラントBの運転結果からも実証された。

松尾ら（1983[9]）や山本ら（1984[10]）らはパイロット・プラントBの 2年間にわたる運転結果を報告している。その運転結果の一例を図06-27 に示す。リン濃度の経日変動にもかかわらずほぼ安定した処理水質が得られている。

図06-27

パイロット・プラントBの場合，原水に消石灰注入後，脱リン剤に接触するまでの時間は15分程度となっている。

図06-28 にリン酸カルシウム析出反応に及ぼす反応時間の影響を合成水を用いて確認した結果の一例を示す。図06-28 に示したリン濃度とカルシウム濃度は各反応時間後，すみやかに0.22μm のミリポア・フィルターで吸引沪過し，沪液についてリンとカルシウム濃度を測定した値である。pH 8.5の条件では反応時間を60分の場合だけがリンとカルシウムの濃度が減少している。これは，リン酸カルシウムの析出によりリンとカルシウムの濃度が減少したと判断できる。pH 9.0の条件となると反応時間60分の場合は，リンとカルシウムの濃度の減少量はさらに増えていることから，リン酸カルシウムの析出量が多いことが分かる。また，反応時間30分の場合のリンとカルシウム濃度が減少していることが分かる。反応時間15分の場合は，pHが9.5 になってはじめてリンとカルシウム濃度の減少が認められた。

図06-28

合成水を用いてカルシウム濃度80mg/lの条件でリン酸カルシウムが析出し始めるpHとリン濃度の関係を，反応時間15分と60分とした場合についてそれぞれ求めた。結果をその条件での過溶解度曲線として図06-29 に示す。また，下水活性汚泥処理水を用いて，合成水の場合と同じ操作で求めた反応時間15分の場合の過溶解度曲線も図06-29 に示す。反応時間を15分とした下水活性汚泥処理水の場合と，反応時間を60分とした合成水の場合の過溶解度曲線が極めて近似した結果を示している[7]。これは下水活性汚泥処理水中のSS成分が一種の核となってリン酸カルシウムの析出反応を促進させた結果ではないかと考えられる。

図06-29

パイロット・プラントBの運転結果より得られた代表的な 3条件を図06-29 に示す。また，各条件でのリンの除去率と晶析率を表06-04 に示す。リンの除去率は67～80%，晶析率70～91%の値を示した。表06-01 に示した合成水の場合に得られた結果と比べると，リンの除去率も晶析率も低くなっている。これは，合成水を用いたカラム通水実験と下水活性汚泥処理水を対象にしたパイロットプラント実験では薬注条件が異なることや，原水水質の違いが影響した結果ではないかと考えている。

表06-04

リンの除去率と晶析率は，運転操作条件と密接な関係がある。たとえば，図06-30 に示すような原水中のリン濃度の変動を考えた場合，a点でのリン濃度に対応した操作条件を設定すると晶析率は高くなるが除去率は低下する。一方，b点で設定するとリンの除去率は高くなるが，斜線部のリンは凝集沪過で除去されるため晶析率が低下する。

図06-30

また，凝集沪過で除去されたリンは上向流流動化洗浄操作によって洗浄排水中にSS成分として排出される。図06-31 に洗浄洗排水中のSS成分からのリンの再溶解実験結果を示す。pH 3～ 5の条件では急激なリンの再溶解現象が認められるが，中性付近での溶解量は少ないことが確認できた[7]。

図06-31

このように，晶析法は運転操作条件によってリンの収支が異なってくるため，原水水質，特に原水のリン濃度の変動幅を考慮して，カルシウム濃度とpH条件を設定することが極めて重要である。

5．まとめ

粒状の種晶を充填した固定層方式による脱リン実験を行い，リンの除去効果に及ぼす種晶の粒径の影響，通水速度（SV）の影響，懸濁物質(SS)の影響，リン濃度の影響，種晶充填層の逆洗の影響，晶析反応操作条件と脱リン効果および晶析率の関係などについてカラム通水実験で検討した。その結果，次のことが明らかになった。

①種晶の粒径が小さい程脱リン効果が良くなる。

②SVを低くすると脱リン効果が高くなる。

③SSが共存してもリン除去効果への影響は少なく，リンとSSの同時除去が可能である。

④下水活性汚泥処理水中のリン濃度の経時変化や経日変化があっても処理水リン濃度への影響は少ない。

⑤原水リン濃度の時間変動が著しい場合には，リン吸着剤の吸着・脱着現象を利用したリン濃度の平滑化処理によってより安定した処理水質が得られる。

⑥洗浄原水中にリンが含まれていると洗浄終了後の脱リン効果が悪くなる。

⑦過飽和度の高い条件で操作するとリンの除去率は高くなるが晶析率が低下し，過飽和度の低い条件で操作するとリンの除去率は低くなるが晶析率は高くなる。

これらの知見を基に，50m^3 /d規模と 240m^3 /d規模のパイロット・プラントをそれぞれ立地条件の異なる下水処理場に設置し，大規模な施設への適用に当たっての処理性能の安定性について検討した。その結果，長期間の連続運転においても安定した処理水質が得られることが実証できた。

引用文献

１）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第２法）－固定層方式における処理条件の検討－”下水道協会誌，18(200),1(1981)．

２）広田守之：“沪過装置の実際と高度処理への適用例”ケミカル・エンジニアリング，(7),60(1978).

３）広田守之：“沪過法による下水の３次処理”月刊下水道，3(11),57(1980).

４）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第１報）－晶析反応条件の検討－”下水道協会誌，17(197),43(1980).

５）上甲勲，沢田繁樹，金庭初美：“晶析脱リン法における原水リン濃度の影響－濃度変動対策としての平滑化処理法の検討－”第21回下水道研究発表会講演集，6-64,356(1984).

６）上甲勲，小泉求，安部脩：“晶析法による下水中のリン除去に関する基礎的検討”第17回下水道研究発表会講演集，6-54,337(1980).

７）小泉求，上甲勲，村上恭庸：“晶析法による下水中のリンの除去－晶析率に及ぼす運転操作条件の影響－”第19回下水道研究発表会講演集，6-45,293(1982).

８）Joko,I.,: “Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method” Wat.Sci.Tech.,17,Amsterdam,p121(1984)．

９）松尾頼行，田辺雄一，砥上靖孝：“晶析脱リン法実証プラントによる下水処理水のリン除去について”第20回下水道研究発表会講演集，6-72,392(1983).

１０）山本泰寛，田辺雄一：“晶析脱リン実証プラントによる下水処理水のリン除去”用水と廃水，26(3),234(1984)．

１１）京才俊則，大田久昭；土木技術資料，20-7，346(1978)．

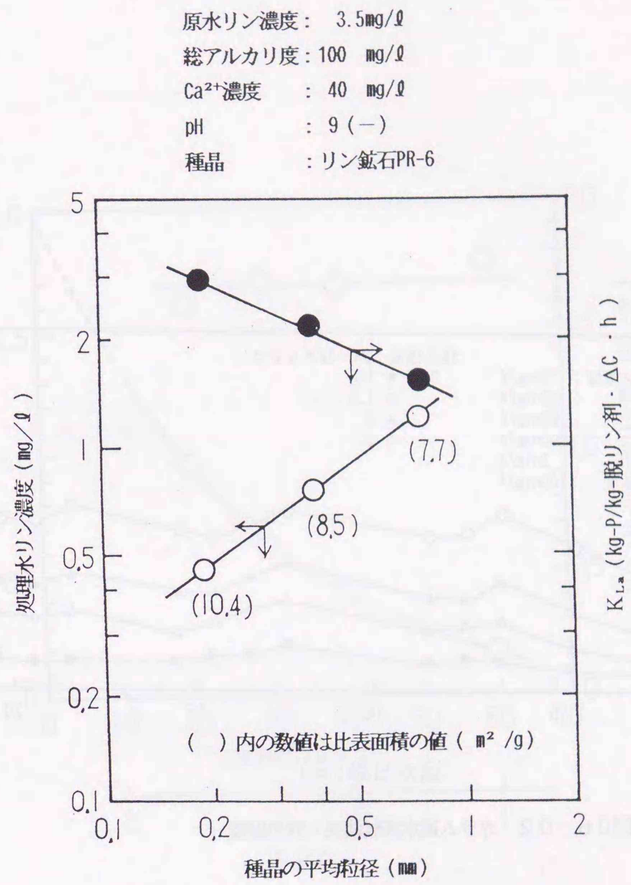


図０６－０１　種晶の平均粒径と処理水リン濃度およびKL.aの関係

図06-02

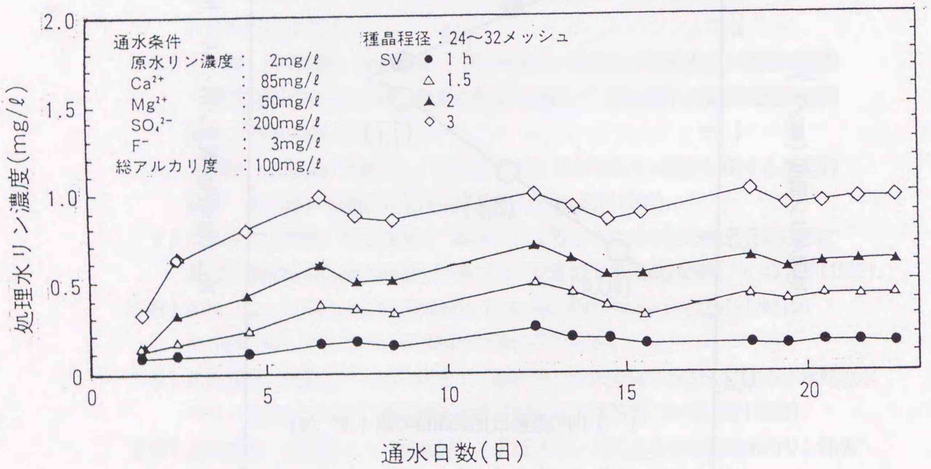


図０６－０２　カラム通水実験結果－SVの影響－

図06-03

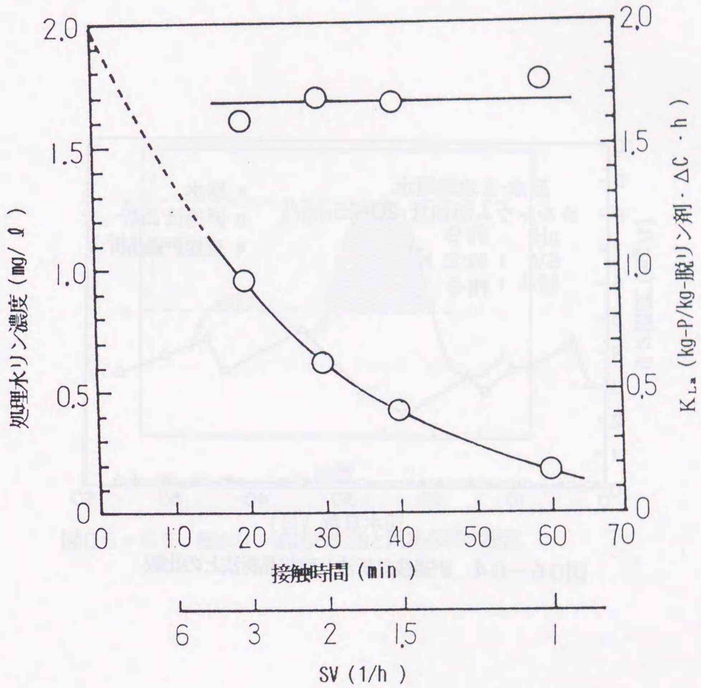


図０６－０３　接触時間と処理水リン濃度の関係

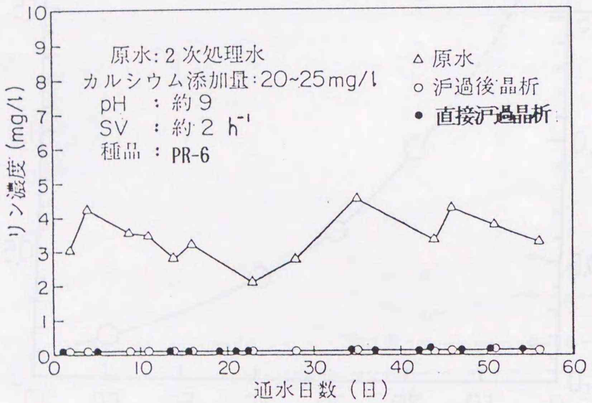


図０６－０４　沪過後晶析法と直接晶析法との比較

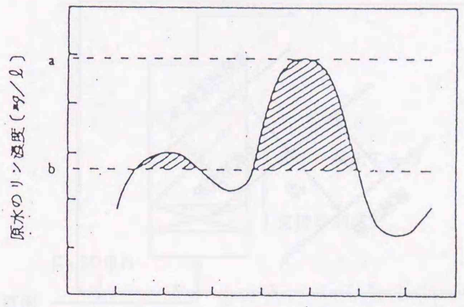


図０６－０５　原水リン濃度の変動と反応条件の設定

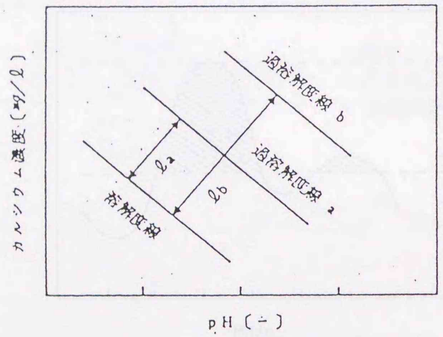


図０６－０６　晶析反応条件とリン濃度の関係

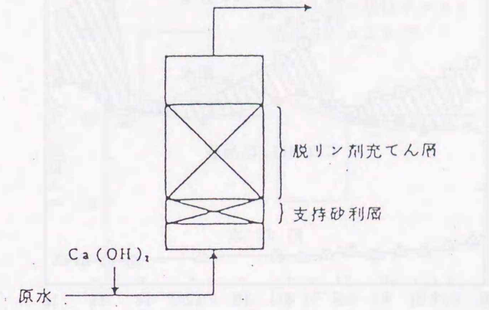


図０６－０７　固定層式晶析脱リン塔

図06-08

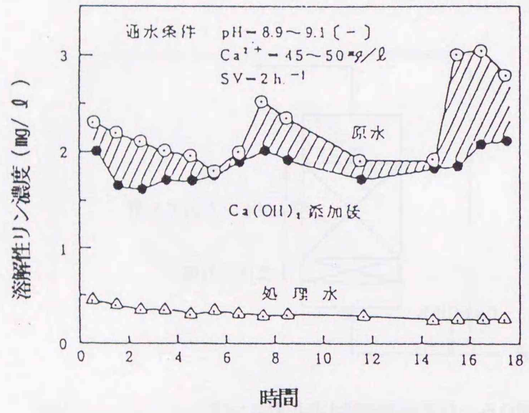


図０６－０８　原水リン濃度と石灰添加後の溶解性リン濃度の変化

図06-09

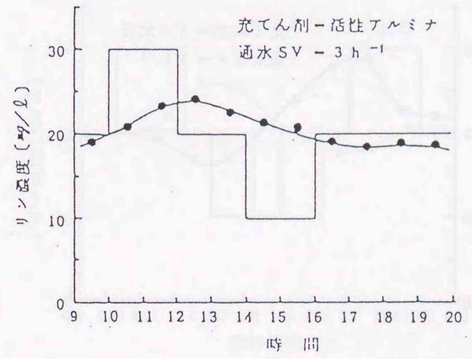


図０６－０９　原水リン濃度の平滑化処理実験結果（１）

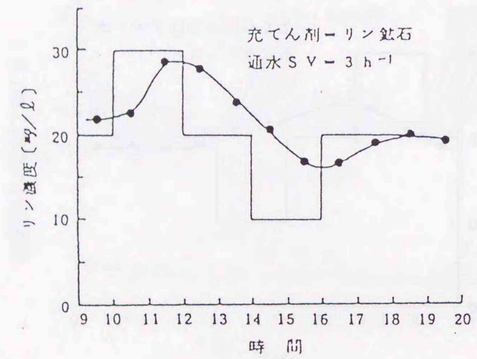


図０６－１０　原水リン濃度の平滑化処理実験結果（２）

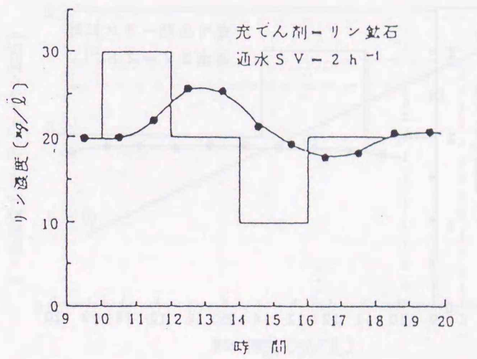


図０６－１１　原水リン濃度の平滑化処理実験結果（３）

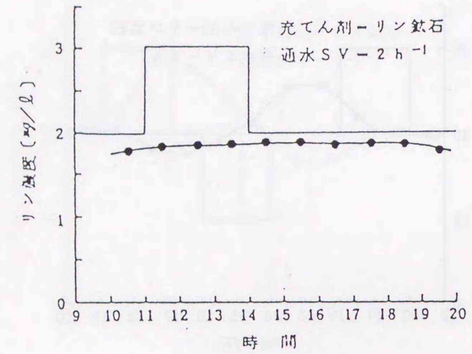


図０６－１２　原水リン濃度の平滑化処理実験結果（４）

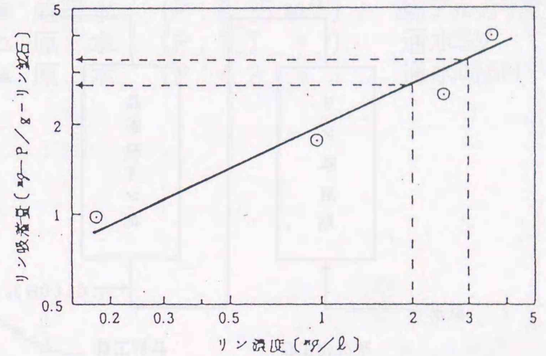


図０６－１３　リン鉱石のリン吸着等温線

図06-14

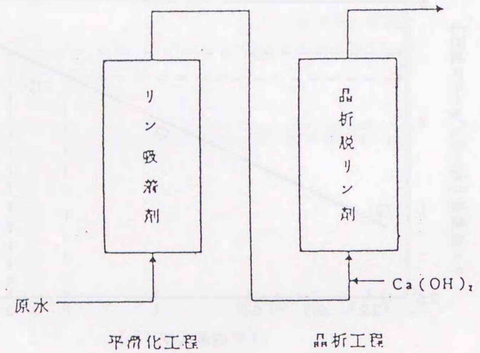


図０６－１４　リン濃度の平滑化工程を組み込んだ晶析脱リン法

図06-15

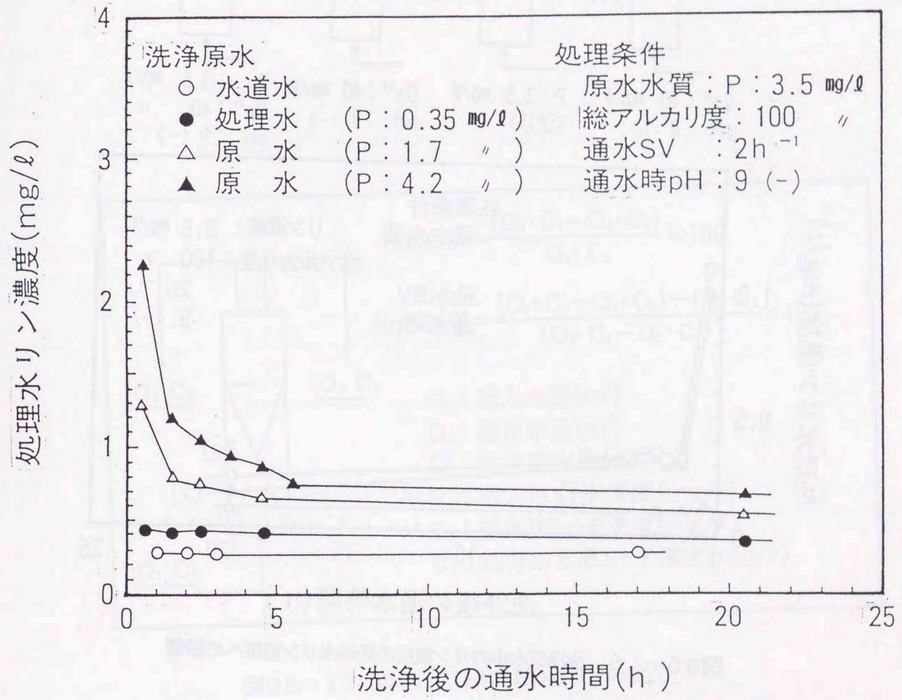


図０６－１５　洗浄原水中のリン濃度の処理水リン濃度への影響

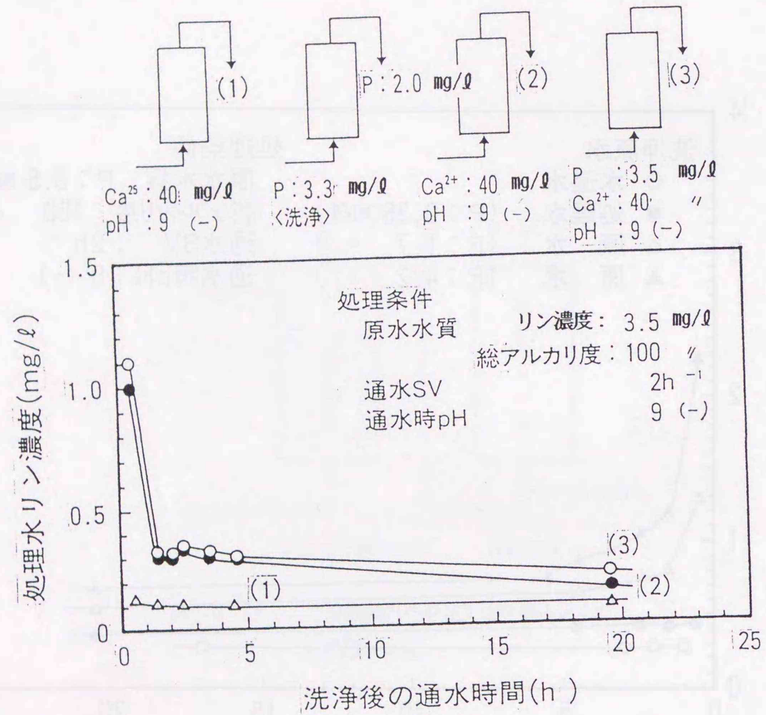


図06－16　洗浄原水中のリン濃度の処理水リン濃度への影響

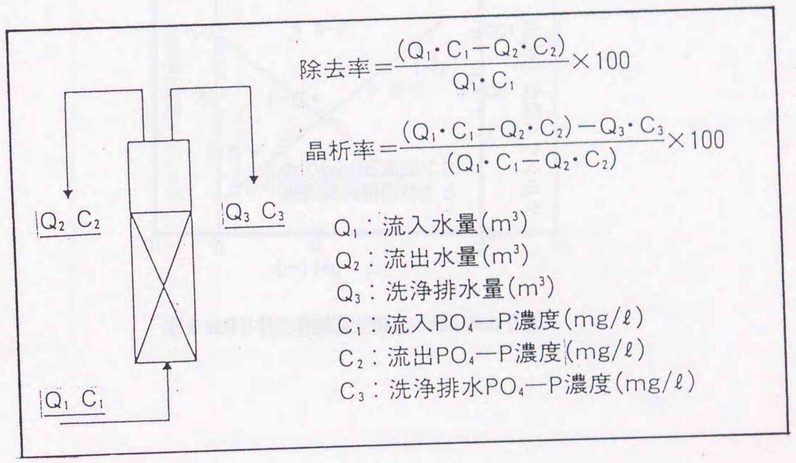


図06－17　晶析反応操作におけるリンの収支

図06-18

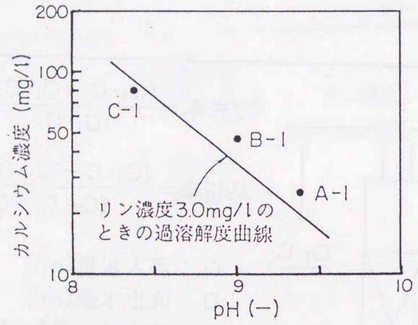


図０６－１８　晶析反応操作条件（Run １）

図06-19

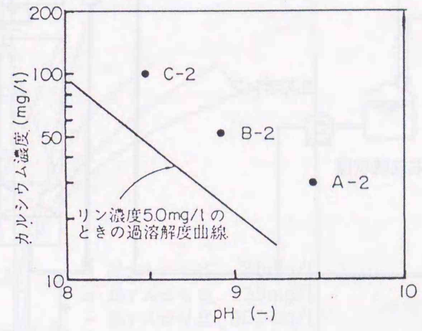


図０６－１９　晶析反応操作条件（Run ２）

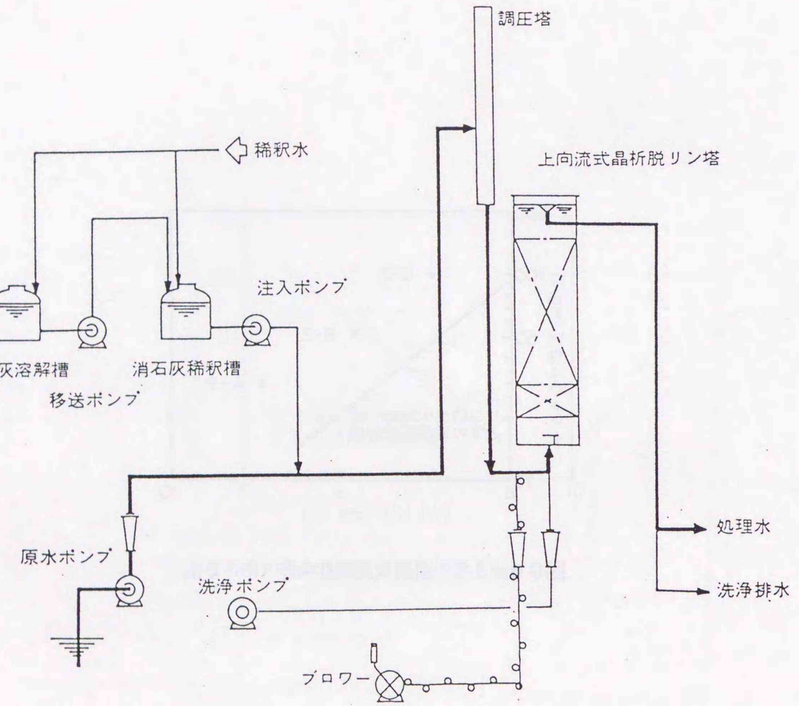


図06－20　パイロット・プラントのフローシート

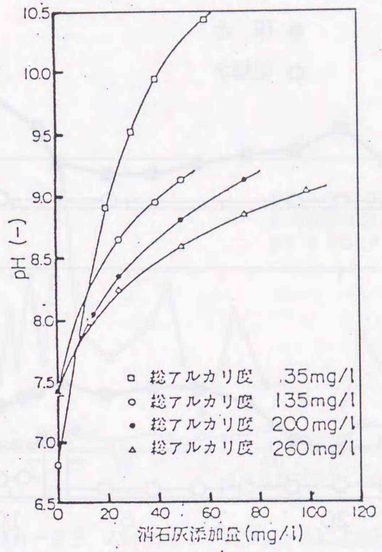


図06－21　総アルカリ度と消石灰添加量およびpHの関係（A下水処理場）

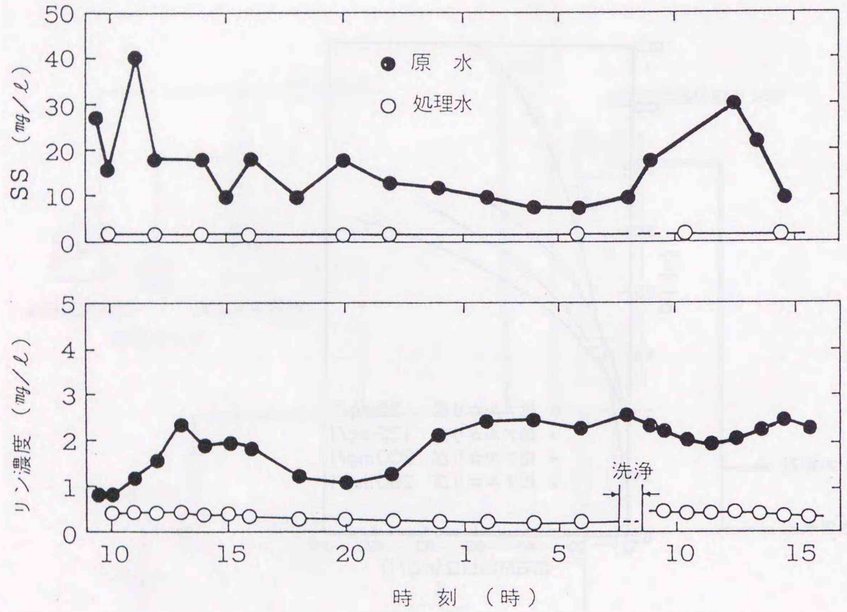


図06－22　水質の経時変化と処理水質（プラントA）

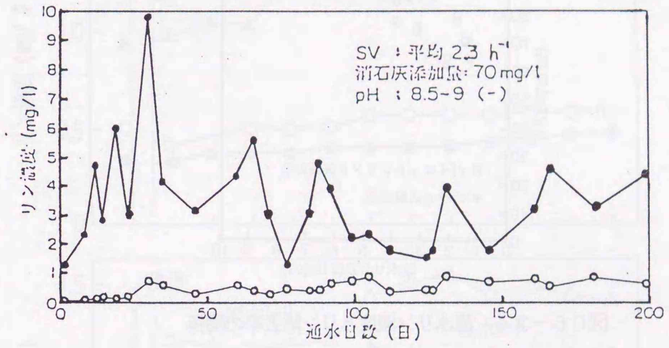


図06－23　パイロット・プラントAによる連続通水実験結果

図06-24

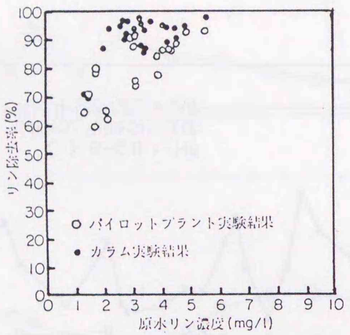


図０６－２４　原水リン濃度とリン除去率の関係

図06-25

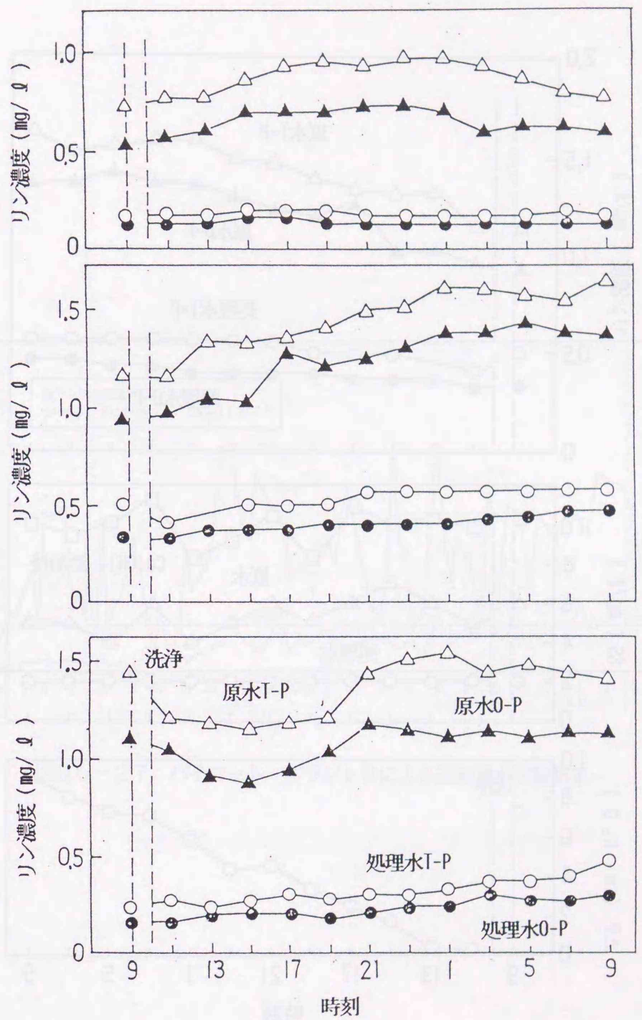


図０６－２５　原水リン濃度の経時変化と処理水質（プラントＢ）

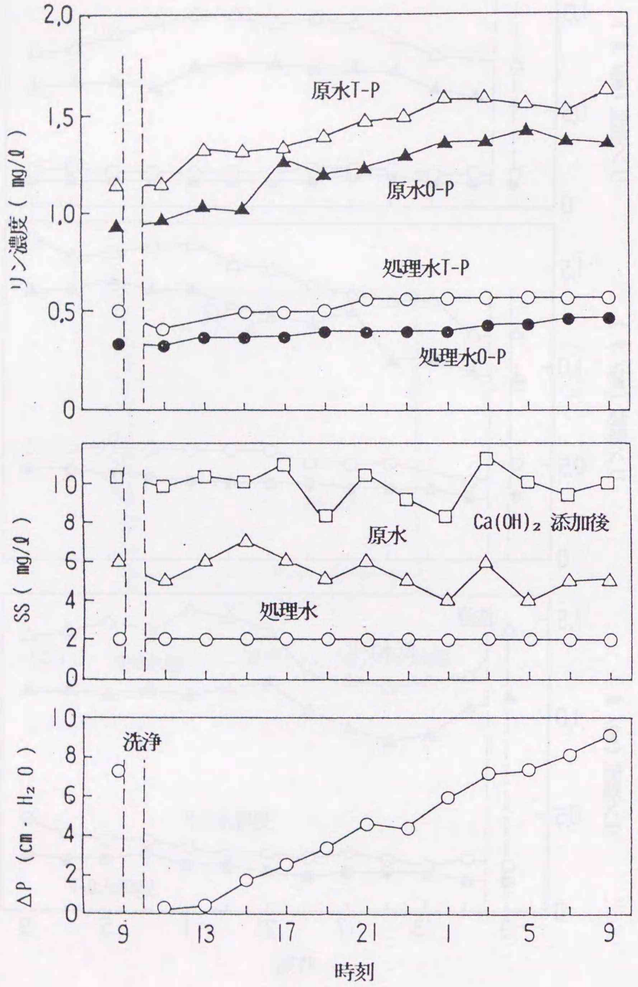


図06－26　原水中のリンとSS濃度ならびにΔP の経時変化（プラントB）

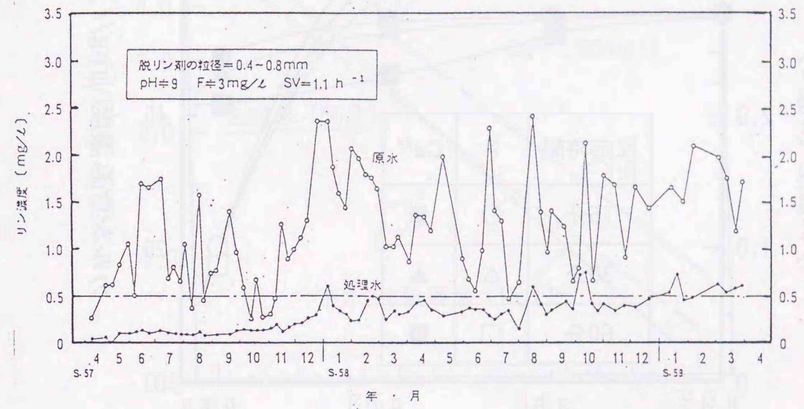


図06－27　パイロット・プラントBによる連続通水実験結果

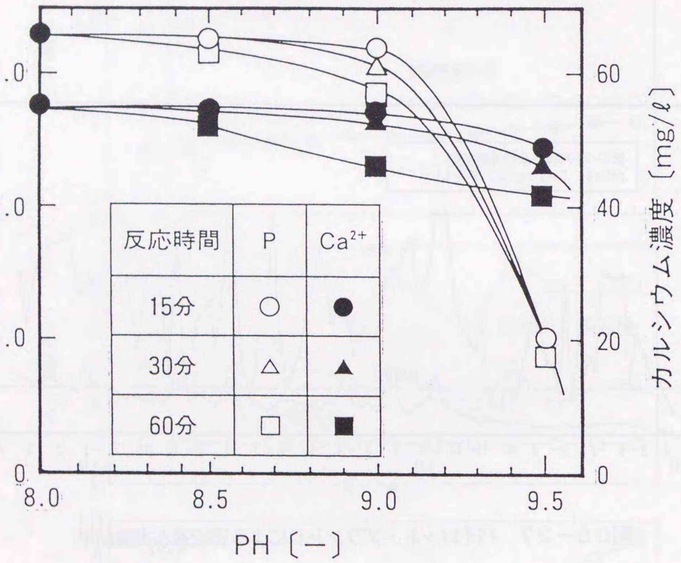


図06－28　リン酸カルシウム析出反応に及ぼす
反応時間の影響

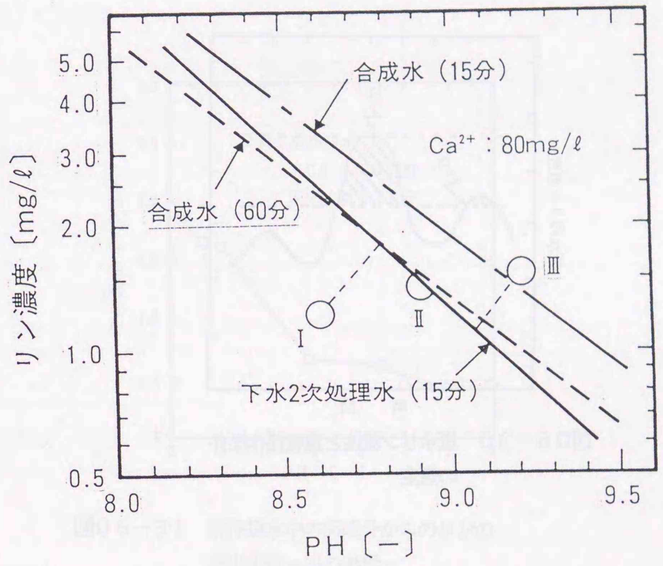


図06－29　過溶解度曲線と運転操作条件の関係

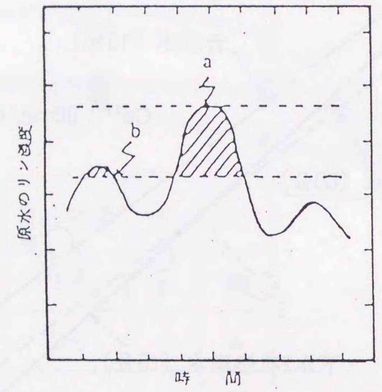


図０６－３０　原水リン濃度と運転操作条件の選定

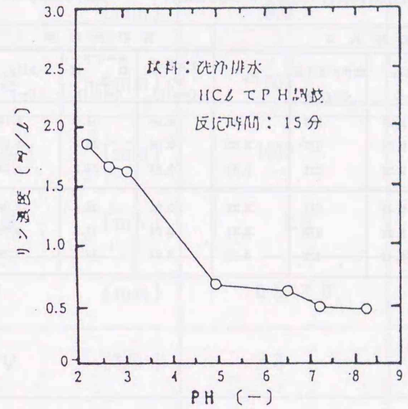


図０６－３１　洗浄排水中のSS成分からのリンの溶出実験－pHの影響－

表０６－０１　晶析反応操作条件と脱リン実験結果　　通水速度 SV ：2h⁻¹

Run	条件	晶析炉通過入口 リン濃度 P_o (mg/l)	晶析炉通過入口 カルシウム濃度 Ca_o (mg/l)	晶析炉通過入口 pH_o (—)	晶析炉通過入口 総アルカリ度 (mg/l)	晶析炉通過入口 K_o	晶析処理水 リン濃度 P_f (mg/l)	晶析処理水 カルシウム濃度 Ca_f (mg/l)	晶析処理水 pH_f (—)	リン除去率 (%)	晶析率 (%)
1	A－1	3.0	25.6	9.39	160	7.99	0.56	13.6	9.10	81	98
	B－1	3.2	47.0	9.01	137	8.03	0.54	38.4	8.57	83	98
	C－1	2.9	80.8	8.39	121	7.82	0.52	75.7	8.18	82	98
2	A－2	5.0	29.5	9.46	154	8.32	0.91	19.4	9.36	82	84
	B－2	5.0	51.5	8.92	133	8.21	0.73	41.5	8.70	85	98
	C－2	5.0	99.0	8.43	122	8.21	0.83	84.1	8.29	83	98

表０６－０２　パイロット・プラントの仕様と運転条件

仕様 ＼ 種別		プラント・A	プラント・B
脱リン塔の形式		上向流・１塔式	上向流・１塔式
塔　径	(mm)	900	1250 × 1600
支持層充填高さ	(mm)	800	650
脱リン剤充填高さ	(mm)	1400	2500
充填量	(m^3)	0.9	5
粒径	(mm)	0.5～1.0	0.4～0.8
通液速度　SV	(1/h)	2.3	2 ～1
LV	(m/h)	3.2	5 ～2.5
処理水量	(m^3/d)	50	240 ～120
設定ｐＨ	(－)	9	9
洗浄頻度		1回／ 2日・	1回／ 2日
使用薬品		$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$

表０６－０３　下水２次処理水の水質（パイロット・プラントＡ）

項目＼月	6月	7月	8月	9月
総アルカリ度　(mg/l)	160～290	140～280	140～270	130～280
カルシウム濃度(mg/l)	23～ 31	22～ 31	24～ 32	24～ 33
ｐＨ　　(－)	7.3～7.6	7.3～7.5	7.2～7.5	7.3～7.5
水　温　　(℃)	23～ 25	23～ 26	23～ 26	23～ 27

項目＼月	10月	11月	12月
総アルカリ度　(mg/l)	160～230	160～250	150～260
カルシウム濃度(mg/l)	28～ 33	23～ 35	25～ 33
ｐＨ　　(－)	7.3～7.5	7.2～7.5	7.2～7.5
水　温　　(℃)	19～ 23	16～ 21	16～ 19

表０６－０４　運転操作条件と晶析率

条件＼	脱リン塔入口水					処理水		除去率	晶析率
	P (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	pH (－)	M・A (mg/l)	SS (mg/l)	P (mg/l)	SS (mg/l)	(％)	(％)
Ⅰ	1.2	75	8.6	83	5	0.4	1	67	91
Ⅱ	1.4	86	8.9	78	9	0.4	1	71	84
Ⅲ	1.5	90	9.2	82	6	0.3	1	80	70

注）Ｐ　　：リン濃度
　　Ｍ・Ａ　：総アルカリ度（pH調整前）

第7章　晶析脱リン反応に影響をおよぼす

水質因子に関する検討

第７章　晶析脱リン反応に影響をおよぼす水質因子に関する検討

１．概説

下水中には通常，重炭酸，炭酸イオンなどのアルカリ度成分や，硫酸イオンなどの負イオン，マグネシウムイオンなどの正イオンなど各種成分が含まれている。

Ferguson(1970)[1]，(1971)[2]，(1973)[3]等は，廃水中からリン酸カルシウムを沈澱させる場合，ヒドロキシアパタイト$Ca_5(OH)(PO_4)_3$の生成反応と炭酸カルシウム（カルサイト）$CaCO_3$の生成反応が競合反応となって進行することを報告している。またZoltek(1974)[4]は，リン鉱石の充てん層に通液してリンを除去する実験を行い硫酸マグネシウムや重炭酸イオン濃度が増加すると，脱リン効果が低下することを報告している。

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去法を下水に適用するためには，下水中に共存する各種イオン濃度がリン除去反応に及ぼす影響を明らかにすることが重要な検討項目の一つである。

本章では，晶析脱リン反応におよぼすアルカリ度，硫酸イオン濃度，マグネシウムイオン濃度の影響について明らかにするために，種晶添加法による回分実験と，種晶を充てんしたカラム通液法による実験を行い検討した。

また，Ferguson(1973)[3]とZoltek(1974)[4]は廃水中からリン酸カルシウムを沈澱または析出させてリンを除去するさまざまの実験結果から，フッ素イオンが共存すると脱リン反応速度を高めることを報告している。本研究でもフッ素イオンの脱リン反応速度加速効果に着目して，種晶を充填したカラム通液実験でフッ素イオンの脱リン効果におよぼす影響について検討した。

２．アルカリ度の影響

わが国における一般的な下水活性汚泥処理水のアルカリ度は下水処理場の立地条件の違いによって異なってくるが80～120 ㎎/lといわれている。本節では，アルカリ度15～550 ㎎/lの範囲に調整したアルカリ度の異なる数種の合成水を対象として，晶析脱リン反応におよぼすアルカリ度の影響を検討した[5,6]。

１）実験方法

ａ．回分法による脱リン実験

蒸溜水にリン酸１ナトリウム（ $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ），炭酸水素ナトリウム（ $NaHCO_3$ ）を添加して所定のリン濃度とアルカリ度に調整し，さらに水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液を添加してpH調整を行った合成水300 ml を共栓付三角フラスコに採り，種晶 0.1ｗｔ％添加後，振とう撹拌しておこなった。種晶としては，粒度60～250メッシュに篩い分け調整したリン鉱石PR-6を用いた。所定の反応時間後に0.22μｍのミリポア・フィルタで沪過し，沪液についてリン酸イオンなどの水質分析を行った。

種晶からのリンとカルシウムイオンの溶出実験は，アルカリ度の異なる合成水に所定量の種晶を加え，22時間振とう撹拌後0.22μｍのミリポア・フィルタで沪過し，沪液中のリンとカルシウムイオンの分析を行った。アルカリ度の調整は，炭酸水素ナトリウムの水溶液を用いて行った。

ｂ．カラム通水法による脱リン実験

実験に用いた装置は，内径30mm，長さ1,000mm のアクリル製カラムに，粒度を16～32メッシュに篩い分け調整したリン鉱石を種晶として300ml 充填したものである。２．１）ａ の実験と同様な試薬を用いて，リン濃度を3 ㎎/l，アルカリ度は各々，50，150 ，250 ㎎/lとなるように調整した合成水に，塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を連続注入して，カルシウムイオン濃度は約40㎎/lと80㎎/lの 2条件，pHは 9と8.5 の 2条件として，900ml/h (LV ：127cm/h)の流速で，種晶を充填したカラムに上向流で通水した。また，晶析処理水を用いて 2日～ 3日に 1度の頻度で種晶充填層の洗浄を行った。通水期間中，処理水中のリンの分析を行い，各条件での脱リン性能と処理効果の持続性を比較した[6,7]。

ｃ．分析方法

水質分析は工場廃水試験方法（JIS K0120 ）に基づいて行った。

種晶の比表面積は，マイクロメリティックス社製の比表面積自動測定装置2200を用いて測定した。

種晶のＸ線回折には理学電気（株）製Ｘ線回折装置：Geiger Flex CuKαを用いて行い，種晶の結晶形を粉末法で同定した。

２）実験結果と考察

ａ．回分実験結果と考察

晶析脱リン反応におけるアルカリ度の影響について試験した結果を，反応時間と残留リン濃度の関係として図07-01 に示す。また，25時間反応後の残留リン濃度とpHならびにリンとカルシウムイオンの減少量の比ΔCa／ΔPを，アルカリ度の関係として図07-02 に示す。

また，種晶からのリンとカルシウムイオンの溶出実験結果を，アルカリ度との関係として図07--3 に示す。

図07-01 は，アルカリ度が大きいほど脱リン反応速度が小さくなることを示している。また，図07-02 は，アルカリ度が大きいほど所定の反応時間での残留リン濃度が高くなることを示している。水中のリンとカルシウムイオンが反応してヒドロキシアパタイトを生成する反応は，pH 8以上では主として次に示す反応と考えられている。

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O \quad \cdots (7\text{-}1)$$

(7-1) 式で示されるリンとカルシウムイオンの反応質量比は5Ca/3P＝2.15となる。図07-02 に示したΔCa／ΔPの値をみると，アルカリ度が70～230 mg/lの範囲においてはヒドロキシアパタイト組成中のカルシウムとリンの理論質量比：2.15に近い反応比となっている。一方，アルカリ度が15mg/lの場合は0.5 以下の値となっている。また，アルカリ度が340 mg/lより大きい場合にはΔCa／ΔPの値は 3前後を示し，リンの減少量に比べてカルシウムイオンの減少量が大きくなっている。

$Ca^{2+}-PO_4^{3-}-HCO_3^- - H_2O$ 系においては，pH 9～10.5の領域で(7-1) 式に示したヒドロキシアパタイトの生成反応と，次式に示す炭酸カルシウム（カルサイト）の生成反応が競争反応となって進行することが知られている[1,2]。

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad \cdots (7\text{-}2)$$

これらの現象から判断すると，ΔCa／ΔP の値が大きくなっている反応条件においては(7-1) 式と(7-2) 式に示した反応が同時に進行していると考えられる。したがって，pH 9以下の条件でもアルカリ度が 250～300mg /l 以上の濃度となった場合には，ヒドロキシアパタイトの生成反応と同時に炭酸カルシウムの生成反応も起こっていると判断できる。また，アルカリ度が大きいほど脱リン反応速度が小さくなる傾向はFerguson等[1~3]がリン酸カルシウムの沈澱生成反応について報告している結果と一致している。すなわち，炭酸カルシウムの沈澱生成の有無にかかわらず，ヒドロキシアパタイトの生成反応速度が重炭酸イオンなどのアルカリ度成分の存在によって低下することが分かる。

図07-03 の結果から，リン鉱石種晶からリンとカルシウムイオンが溶出する現象が確認された。カルシウムイオンの溶出量は液中のアルカリ度が低いほど大きくなる傾向を示している。逆に，リンの溶出量はアルカリ度が高いほど大きくなるという傾向を示している。しかし，溶出したリンの量はカルシウムの溶出量に比べて著しく少ない。たとえば，溶出したリンとカルシウムイオンの比ΔCa／ΔP をみると，いずれの条件の場合も300 以上の値を示している。この値はヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ のリンとカルシウムの組成比Ca/P＝2.15に比べて著しく大きいものである。また，ΔCa／ΔPの値はアルカリ度が100 mg/l以下となった場合に急激に大きくなる傾向を示している。

天然に産出するリン鉱石は，ヒドロキシアパタイトあるいはフルオロアパタイト：$Ca_5F(PO_4)_3$ を主成分とする鉱物であり炭酸カルシウムやフッ化カルシウムを含んでいる。これらの含有量は産地によって異なっている。また，次に示すようなイオンの置換反応が起こることも知られている[8]。

$$PO_4^{3-} \rightarrow 4\ OH^-$$

$$3\ PO_4^{3-} \rightarrow 4\ CO_3^{2-}$$

$$Ca^{2+} \rightarrow H_3O^+$$

したがって，リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン法における反応機構の解明には，種晶表面でのイオンの置換反応を考慮する必要がある。

図07-01 と図07-02 の結果で，アルカリ度が大きいほど所定の反応時間後の残留リン濃度が高くなる傾向を示しているのは，種晶表面のリン酸イオンと液中の炭酸イオンあるいは重炭酸イオンの置換反応が起こり，その影響でリンの捕捉量が減少したためと考えられる。また，図07-02 に示した結果で，アルカリ度が15mg/lの場合の $\Delta Ca/\Delta P$ の値が0.5 以下と極端に小さくなったのは，種晶表面からカルシウムイオンが溶出して液側のカルシウムイオン濃度が増加したために見掛上，液側のカルシウムイオンの減少量が少なくなった結果と考えられる。これらの現象については，長期間にわたるカラム通水実験結果と合わせて検討する。

b．カラム通水実験結果と考察

カルシウムイオンの添加量を約40mg/lとし，pH9 と8.5 の各反応条件でアルカリ度の影響を比較した結果を図07-04 と図07-05 に示す。また，アルカリ度50mg/lの場合のカルシウムイオンの添加量とpHの影響を比較した結果を図07-06 に示す。さらに，各反応条件で約70日間にわたって使用した種晶の比表面積の測定結果を表07-01 に，X線回折の結果を図07-07 ，図07-08 ，および図07-09 に示す。

図07-04
図07-05
図07-06
表07-01
図07-07
図07-08
図07-09

図07-04 ，図07-05 ，および図07-06 に示したいずれの結果も，通水開始直後から一定期間は処理水のリン濃度が0.1mg/l 以下となり，優れたリンの除去性能を示している。しかし，その後は処理水のリン濃度が次第に高くなる傾向を示している。図07-04 の結果では通水日数約50日以後はほぼ定常状態となっている。また図07-04 の結果から，処理水のリン濃度が0.1mg/l 以下が達成できる通水期間は，アルカリ度250mg/l の場合に比べて，アルカリ度の低い条件のほうが長くなっている。しかし，通水開始後50日以後の定常状態においては脱リン効果の顕著な差は認められない。

図07-02 に示した回分実験の結果を見ると，反応後のpHがアルカリ度によって大きく異なっている。特に，アルカリ度が100mg/l 以下の場合では，脱リン反応の進行にともなってpHが大きく低下する傾向が見られる。カラム通水実験においても，晶析反応でpHが低下する現象を確認した。

(7-1) 式より，晶析脱リン反応は水酸イオンを消費する反応でありpHが高い方が反応が促進されることが理解できる。図07-04 に示したカラム通水実験結果では，通水日数50日以後はアルカリ度の違いによる処理水リン濃度の少ない。これは，アルカリ度が低い条件ほど種晶充填層内でのpHが低下し，晶析反応速度が遅くなったためであると考えられる。

図07-06 に示した結果から，アルカリ度50mg/lの同じ水質条件でも，カルシウムイオンの添加量やpHなどの反応条件が異なれば，脱リン効果が大きく異なることが分かる。

リン濃度0.1mg/l 以下の処理水が得られる通水持続期間は，Run 7 の条件の場合が最も長くなっているが，Run 1の場合とRun 4 の場合の脱リン効果は逆転している。すなわち通水開始後，脱リン効果が定常状態に近付くに従って反応時のpHの影響が大きくなってくることが分かる。

さらに，図07-04 ，図07-05 ，および図07-06 の結果を比較すると，脱リン効果はアルカリ度の違いによって異なってくるものの，通水開始後50日以後は，アルカリ度の影響は比較的小さく，カルシウムイオン濃度やpHなどの反応条件の方が大きく影響することが分かる。

表07-01 の結果から，種晶の比表面積は晶析条件の違いによって異なってくることが分かる。カルシウムイオン濃度40mg/l，pH9 の条件で操作した場合には，いずれのアルカリ度の場合も新品種晶の値15.1m^2 /gよりも大きい値を示した。なかでも，アルカリ度が150mg/l の場合は22.9m^2 /gと最も高い値を示している。また，アルカリ度とカルシウムイオン濃度が同じでpHが異なる場合の結果を比較すると，pH9 の場合に比べてpH8.5 の場合の方が比表面積が小さい値となっている。

図07-07 と図07-08 に示したＸ線回折図形は，いずれの場合もヒドロキシアパタイトの回折図形を示し，回折線強度比などの変化はほとんど認められない。しかし，2θ＝26～31° の範囲を拡大して示した図07-09 をみると，対象水のアルカリ度が250mg/l の場合のRun 3 とRun 6で使用した種晶については，炭酸カルシウム（カルサイト）の最強線を示す2θ＝29.4（ d=3.035 A ）の回折線強度が使用前に比べて増加しており$CaCO_3$ の析出が認められた。これは，アルカリ度が250mg/l の場合では，炭酸カルシウムに対する過飽和度が高くなり，炭酸カルシウムの生成しやすい条件となっていたためと考えられる。しかし，アルカリ度が150mg/l の場合のRun 2 とRun 5で使用した種晶については，使用前の種晶に比べて顕著な変化は認められなかった。

一方，アルカリ度50mg/lの場合のRun 1 ，Run 4 ，およびRun 7 で使用した種晶の場合には，いずれも 2θ＝29.4° の回折線強度が減少している。

通水実験に使用した種晶の比表面積の測定結果とＸ線回折法による分析結果から，種晶の成長が対象水のアルカリ度の違いや反応条件の違いによって影響を受けることが確認された。第 3章で種晶の物理化学的性質が異なるとリンの除去性能が異なることを明らかにしている。本節での結果と合わせて考えると，長期間にわたって使用した種晶は，通水条件によって脱リン性能が異なってくると判断できる。

３．硫酸イオン濃度の影響

Zoltek(1973)[9]，(1974)[4]は，リン鉱石の充填層にリン含有水を通水してリンを除去する実験を行い，硫酸マグネシウム濃度が増加すると脱リン効果が低下することを報告している。しかし，硫酸イオンとマグネシウムの各々の影響については明らかにしていない。

一般的な下水活性汚泥処理水の硫酸イオンの濃度は30～50mg/lである。下水処理場の立地条件によっては，海水が混入したりするために，硫酸イオン濃度が高い場合もみられる。

本節では，硫酸イオン濃度を0 ～500 mg/lに調製した合成水を対象として，晶析脱リン反応におよぼす硫酸イオンの影響を検討した。

１）実験方法

ａ．回分法による脱リン実験

蒸溜水にリン酸１ナトリウム($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)，炭酸水素ナトリウム($NaHCO_3$)，硫酸(H_2SO_4)，塩化カルシウム($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)を添加して所定のリン濃度，アルカリ度，硫酸イオン濃度，カルシウムイオン濃度に調製し，さらに水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液を添加してpHを調整した合成水300mを共栓付三角フラスコに採り，種晶 0.1 wt %添加後，振とう撹拌して行った。種晶としては，粒度60～250 メッシュに篩い分け調整したリン鉱石を用いた。所定の反応時間後に 0.22 μmのミリポア・フィルタで沪過し，沪液についてリン酸イオンなどの水質分析を行った。

ｂ．カラム通水法による脱リン実験

海水が 2～3 %混入している下水活性汚泥処理水の脱リン実験に約 100日間使用した粒度16～32メッシュのリン鉱石PR-6を，内径30mm，長さ 500mmのアクリル製カラムに 150ml充填した実験装置を用いた。3.1）a．の実験と同様な試薬を用いてリン濃度を 1mg/l，アルカリ度を約100 mg/l，硫酸イオン濃度を約 200mg/lに調整した合成水を用いて，2.1）b．と同様な方法で脱リン実験を行い，硫酸イオン濃度の影響を比較した。

２）実験結果と考察

ａ．回分実験結果と考察

晶析脱リン反応における硫酸イオンの影響について試験した結果を，反応時間と残留リン濃度の関係として図07-10 に示す。また，アルカリ度 15,40および100 mg/lの場合における硫酸イオン濃度の影響を，25時間反応後の残留リン濃度と硫酸イオン濃度の関係として図07-11に示す。アルカリ度の場合と同様に，硫酸イオンの増加は脱リン反応速度を低下させ，所定の反応時間での残留リン濃度は高くなる傾向を示している。この傾向は，アルカリ度が15，40および 100 mg/l のいずれの場合にも認められる。また，同じ硫酸イオン濃度の場合には，アルカリ度が小さいほど残留リン濃度が低くなっている。一方，ΔCa/ ΔP の値は，アルカリ度の影響を調べた結果と同様に，硫酸イオンの共存系においてもアルカリ度が小さい場合(40,15 mg/l)には，ヒドロキシアパタイトの組成質量比：2.15に比べてかなり小さい値を示している。

図07-10

図07-11

ｂ．カラム通水法による脱リン実験

図07-12

硫酸イオンの有無による影響を比較した結果を図07-12に示す。回分実験結果の場合と同様に，硫酸イオンの共存系では非共存系に比べて脱リン効果が低下し，処理水のリン濃度が高くなる傾向が認められた。しかし，pHを9程度まで高めて通水した場合には，硫酸イオンの阻害性を少なくできることが確認された。

４．マグネシウムイオン濃度の影響

マグネシウムイオンはリン酸カルシウムの結晶成長を阻害することが報告されている[3,4,9,10]。

硫酸イオンの場合と同様に，下水処理場の立地条件によっては，海水が混入したりするために，マグネシウムイオン濃度が高い場合も見られる。下水中のリンの除去にリン酸カルシウムの晶析法を適用する場合，マグネシウムイオンの影響を把握しておく必要がある。

本節では，マグネシウムイオン濃度を0～100 mg/lに調整した合成水を対象として，晶析脱リン反応におよぼすマグネシウムイオンの影響を検討した。

１）実験方法

ａ．種晶無添加系での回分法による脱リン実験

蒸溜水にリン酸１ナトリウム（$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$），炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$），塩化カルシウム（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$），塩化マグネシウム（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）の各水溶液を添加して所定のリン濃度，アルカリ度，カルシウムイオン濃度に調整した合成水 300mlを共栓付三角フラスコに採り，水酸化ナトリウム（NaOH）の水溶液を添加して所定のpHに調整した後，種晶無添加系で反応させ，1時間後に0.22μｍのミリポア・フィルタで沪過し，沪液についてリン酸イオンなどの水質分析を行った。

ｂ．種晶添加系での回分法による脱リン実験

４．１）ａ）と同様にして調整した合成水に種晶0.1wt％添加後，振とう撹拌して行った。種晶としては，粒度60～250 メッシュに篩い分け調整したリン鉱石を用いた。所定時間反応させた後，0.22μｍのミリポア・フィルタで沪過し，沪液についてリン酸イオンなどの水質分析を行った。

２）実験結果と考察

ａ．種晶無添加系での脱リン実験結果と考察

種晶無添加系での脱リン反応におけるカルシウムイオンとマグネシウムイオンの反応性の比較実験結果を図07-13 に示す。

図07-13

リンが減少し始めるpHはカルシウムイオンとマグネシウムイオンでは顕著な差があり，カルシウムイオンの場合にはpH 9ですでに脱リン反応が進行しているのに比べ，マグネシウムイオンの場合には，pHが10以上にならないと反応が進まないことが分かる。

また，カルシウムイオンとリン酸イオンの反応は，マグネシウムイオンが共存すると阻害され，リンが減少し始めるpHは高pH側に移動する傾向が認められる。

Ferguson(1973)[3]らはリン酸カルシウムの沈殿反応において，pH 9以下の条件ではマグネシウムイオンが共存するとリン酸カルシウムの沈殿析出反応が遅くなることを報告している。

今回の実験結果からも，マグネシウムイオンがリン酸イオンとカルシウムイオンの反応を阻害し，リン酸カルシウムの析出を遅らせることを確認した。さらに，pH 9以上の条件でもマグネシウムイオンが共存すると残留リン濃度が高くなることが明らかになった。

ｂ．種晶添加系での脱リン実験結果と考察

晶析脱リン反応におけるマグネシウムイオンの影響について試験した結果を，反応時間と残留リン濃度の関係として図07-14 に示す。また，25時間と45時間反応後の残留リン濃度とマグネシウムイオン濃度の関係として図07-15 に示す。さらに，マグネシウムイオン共存系でのカルシウムイオン濃度と残留リン濃度の関係を図07-16 に示す。

図07-14

図07-15

図07-16

図07-14 と図07-15 の結果より，マグネシウムイオンはリン酸カルシウムの晶析脱リン反応を阻害し，所定の反応時間後の残留リン濃度を高めることが明らかになった。

さらに，図07-16 の結果から，マグネシウムイオンが共存する場合に，非共存系と同じレベルまで残留リン濃度を低下させるためには，非共存系の場合の 2倍量のカルシウムイオンを添加する必要があることが分かった。

５．フッ素イオンの影響

Ferguson(1973)[3]等は廃水中からリン酸カルシウムを沈殿させてリンを除去する実験を行い，フッ素イオンが共存すると脱リン反応速度を高めることを報告している。また，Zoltek(1973)[9]，(1974)[4]は，リン鉱石の充填層にリン含有水を通水してリンを除去する実験を行い，フッ素イオンは脱リン反応速度を高める効果が有ることを確認している。

本節では，下水中のリンの除去にリン酸カルシウムの晶析法を適用する場合の，加速剤としての効果を明らかにするために，フッ素の添加効果について検討した。

１）実験方法

ａ．リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン実験（１）－種晶からのフッ素イオンの溶離とリン除去効果の確認－

粒度16～32メッシュに調整したヨルダン産リン鉱石を，内径30mm，長さ1000mmのアクリル製カラムに300ml 充填した実験装置を用いた。４．１）ａ．の実験と同様な試薬を用いて，リン濃度を2mg/l,アルカリ度を約100mg/l，マグネシウムイオン濃度を50mg/lとなるように調整した合成水に，塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を連続注入して，カルシウムイオン濃度を約80mg/l，ｐＨを8.4 ～8.6 の条件として，600ml/h （LV:85.2cm/h）の流速で種晶を充填したカラムに上向流で通水した。通水期間中，処理水を用いて2 日～3 日に１度の頻度で種晶充填層の洗浄を行った。通水期間中，処理水中のリンとフッ素イオン濃度の分析を行った。

ｂ．リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン実験（２）－フッ素の添加効果の確認実験－

粒度16～32メッシュに調整したリン鉱石を，内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに充填した実験装置を用い，フッ素を添加した条件と，添加しない条件での晶析脱リン実験を行い，脱リン性能を比較した。フッ素の添加は，フッ化ナトリウム（NaF)水溶液を用いて1mg/l となるように，カラムの入り口でリン含有水に添加した。

２）実験結果と考察

ａ．種晶からのフッ素イオンの溶離とリン除去効果

ヨルダン産リン鉱石を種晶に用いて行ったカラム通水法による脱リン実験結果を図07-17 に示す。通水開始後約30日間は処理水のリン濃度は0.1mg/l 以下となっており優れた脱リン性能を示している。しかし，その後はリン濃度が次第に増加し，56～66日間の処理水リン濃度は，0.65～0.8mg/l の値を示し，平衡状態に近付いていることが分かる。

図07-17

また，通水開始後27日間は，処理水中にフッ素イオンが検出された。処理水中のフッ素イオン濃度は，通水開始直後は1.4mg/l の値を示しているが，その後は次第に低下して，通水開始30日後には検出限界以下となった[11]。

リン鉱石はヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ とフロロアパタイト：$Ca_5(F)(PO_4)_3$ の固溶体となつており[15]，フッ素を数％含有している[8,12~14]。本実験では，フッ素は添加していない。原水中にフッ素イオンを含まないのに，処理水中にフッ素イオンが検出されたのは，種晶に含まれているフッ素が式－(7-3) のような反応で溶離してきたためと考えられる。

$$Ca_5(F)(PO_4)_3 + OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + F^- \quad \cdots(7\text{-}3)$$

また，通水開始後約30日間，処理水のリン濃度が0.1mg/l 以下となるような優れた脱リン性能を示したのは，式－(7-3) で示した反応で溶離したフッ素イオンが関与して，式－(7-4) の反応がおこり，脱リン効果を高めた過渡状態と考えられる。

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 3OH^- + F^- \rightarrow Ca_5(F)(PO_4)_3 + 3H_2O \quad \cdots(7\text{-}4)$$

b．フッ素の添加効果

フッ素イオンの脱リン性能におよぼす影響を確認するために，ヨルダン産リン鉱石を充填したカラムを用いて，フッ素を連続的に添加した場合と，無添加の場合について，比較実験を行った。結果を図07-18 に示す。なお，図07-17 の結果は原水中にマグネシウムイオンを50mg/l 含んだ条件での結果であるが，図07-18 の結果はマグネシウムイオンを含まない場合の結果である。

図07-18

フッ素イオンを添加しない場合には，リン濃度0.1mg/l 以下の処理水が得られる通水期間は約70日であった。一方，フッ素イオンを1mg/l となるように連続的に添加した場合には，通水初期の過渡反応が起こる期間ではあるが，処理水のリン濃度は約90日間にわたって0.1mg/l 以下を達成した。これらの結果から，フッ素イオンを連続的に添加することによって，種晶の通水初期における極めて高い脱リン性能の持続期間を長くできることが明らかになった。

脱リン性能の良くないオーストラリア産リン鉱石を種晶に用いた場合についても，フッ素の添加効果について検討した。結果を図07-19 に示す。通水開始後13日間はフッ素を添加しない条件で，14日目以後はフッ素イオン濃度が1mg/l となるようにフッ化ナトリウム水溶液を添加した条件で，脱リン実験を行った。フッ素の連続添加の条件では処理水のリン濃度は0.2mg/l まで低下し，安定した処理効果が認められた[15]。

図07-19

さらに，マグネシウムイオンを50mg/l含む場合についても，フッ素の添加効果について検討した。結果を図07-20 に示す。比較のために，マグネシウムイオンを含まない場合の実験結果も示している。マグネシウムイオンを含まない場合の処理水リン濃度は0.1mg/l 前後で安定しているが，マグネシウムイオンを50mg/l含む場合の処理水リン濃度は0.2～0.3mg/l となっている。しかし，マグネシウムイオンを含む場合でも，フッ素を連続的に添加すれば，マグネシウムイオンを含まない場合と同程度のリン濃度の処理水が得られることを確認した。

図07-20

6．まとめ

晶析脱リン反応におよぼす水質の影響について把握するために，アルカリ度（とくに重炭酸イオン），硫酸イオン，マグネシウムイオン，およびフッ素イオンの影響について，回分実験とカラム通水実験の両面から検討した。種晶にはリン鉱石を用いた。

その結果，アルカリ度成分（とくに重炭酸イオン）と硫酸イオン，マグネシウムイオンは脱リン反応速度を低下させることを確認した。一方，フッ素イオンは脱リン反応速度を促進させることが明らかになった。

アルカリ度の影響は，種晶に用いたリン鉱石に含まれる炭酸カルシウム成分と液側のアルカリ度成分とのイオンの置換反応や，リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの生成反応が相互に影響しあっていることを明らかにした。

硫酸イオンを含む場合には，pHを 9程度まで高めて通水することによって阻害性を少なくできることを確認した。

マグネシウムイオンを含む場合には，カルシウムイオン濃度を大幅に高めることによって，含まない場合と同じレベルまで残留リン濃度を低下できることを確認した。

また，フッ素イオンは脱リン反応の促進効果があるため，処理水中のリン濃度をより低くしたい場合や，マグネシウムイオンなどの反応阻害物質を含む場合に添加すれば，脱リン効果を高めることができる。

引用文献

１）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Stumn,W.:“Calcium Phosphate Precipitation in Wastewater Treatment ” Water,67(107),279(1970).

２）Jenkins,D.,Ferguson,F.,Arnold.B.: “Chemical Processes for Phosphate Removal ” Water Research,5,369(1971).

３）Ferguson,F.,Jenkins,D.,Easteman,J.: “Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values” Jour.WPCF,45(4),620(1973).

４）Zoltek,J.Jr.: “Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation ” Jour.WPCF,46(11),2498(1974).

５）上甲勲，村上恭庸，小泉求：“晶析法による下水中のリンの除去－晶析反応に及ぼす水質の影響－”第１８回下水道研究発表会講演集 p357(1981).

６）上甲勲：“晶析反応に及ぼす総アルカリ度の影響”環境技術，12(5)，278(1983).

７）Joko,I.:“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystalization Method” Wat.Sci.Tech.,17,Amsterdam,p121(1984).

８）Mellor, .:Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry,Volume 8,Supplement 4,Phosphorus,(1971).

９）Zoltek,J.Jr.: “Interaction of Aqueous Inorganic Orthophosphate and Phosphate Rock ”, Ph.D.thesis, Calif.Inst.of Teck.,Pasedena,Calif.(1973).

１０）Tomazic,B.,Tomson,M.,Nancollas,G.H.,: “Growth of Phosphates on Hydroxyapatite crystals:The Effect of Magnesium ” Archs oral Biol., 20,803(1975).

１１）上甲勲，沢田繁樹：“晶析脱リン反応におよぼすマグネシウムイオンとフッ素イオンの影響”第17回水質汚濁学会講演集，97(1983).
１２）金沢孝文：“無機リン化学”p11，講談社(1985).
１３）野口達彦，細井卓二，樫村脩：“リン鉱石の物理化学的性質と反応性”工業化学雑誌，64(11),1892(1961)．
１４）安藤淳平，松野清一．渡辺辰雄：“リン鉱石の構造とク溶性”工業化学雑誌，67,(12),2014(1964).
１５）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリン除去に関する研究（第２報）－固定層方式における処理条件の検討－”下水道協会誌，18(200),1(1981)．

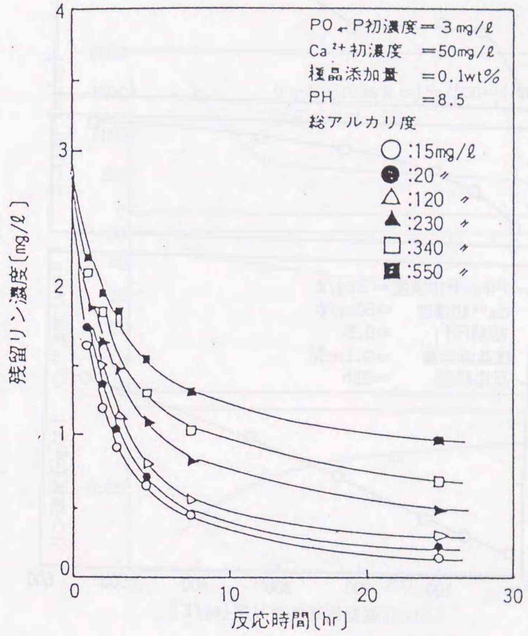


図０７－０１　晶析脱リン反応における総アルカリ度の影響

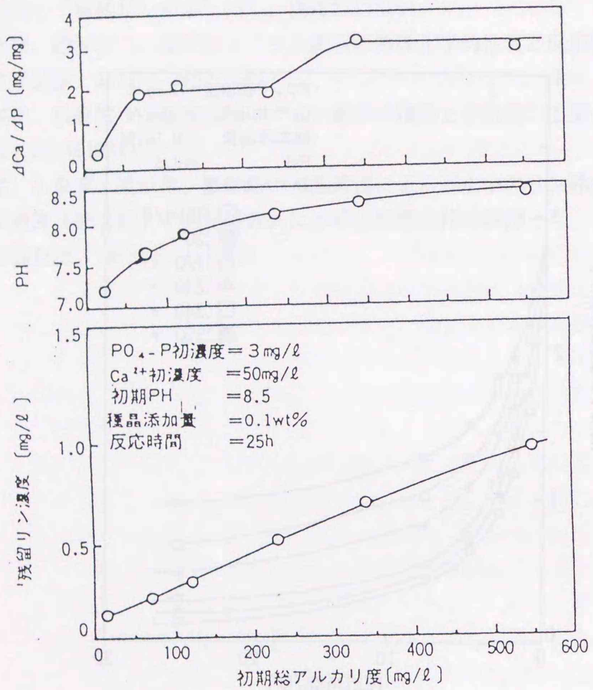


図０７－０２　晶析脱リン反応における総アルカリ度の影響

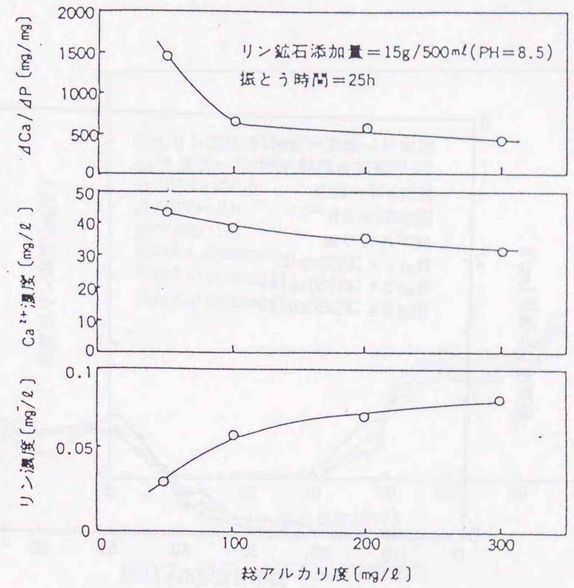


図０７－０３　リン鉱石からのPO_4-PとCa²⁺の溶出反応における総アルカリ度の影響

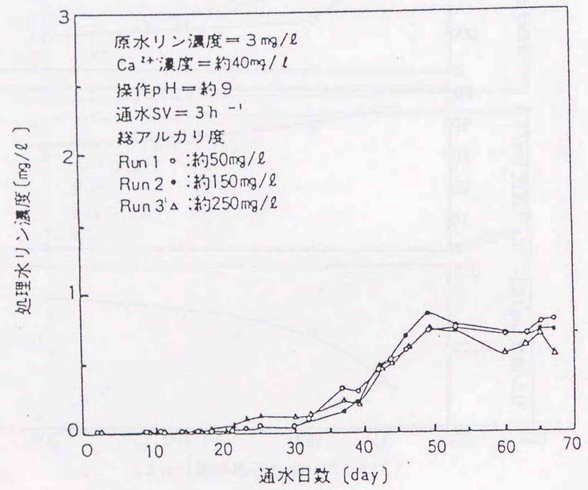


図０７－０４　カラム通水実験結果
－総アルカリ度の影響（１）－

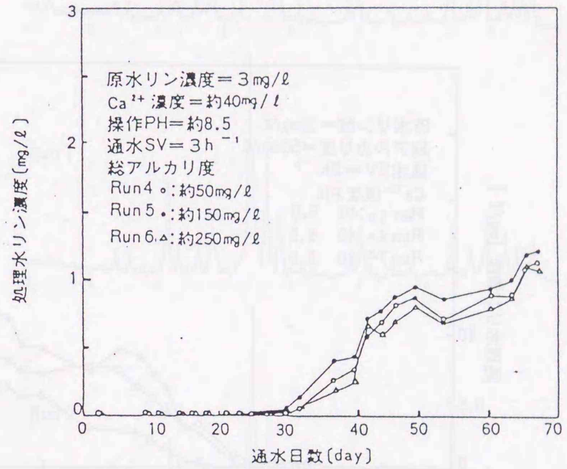


図０７－０５　カラム通水実験結果
－総アルカリ度の影響（２）－

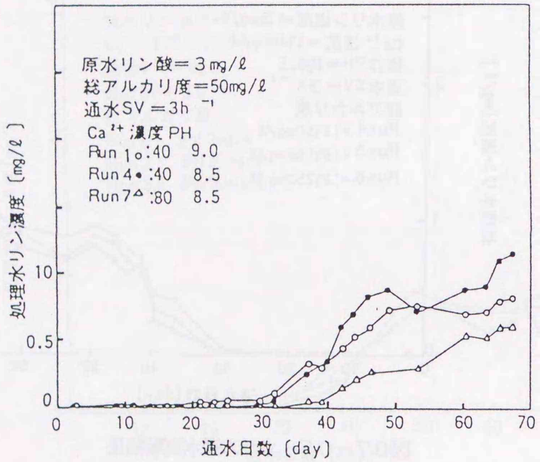


図07－06　カラム通水実験結果
－Ca^{2+}濃度とpHの影響－

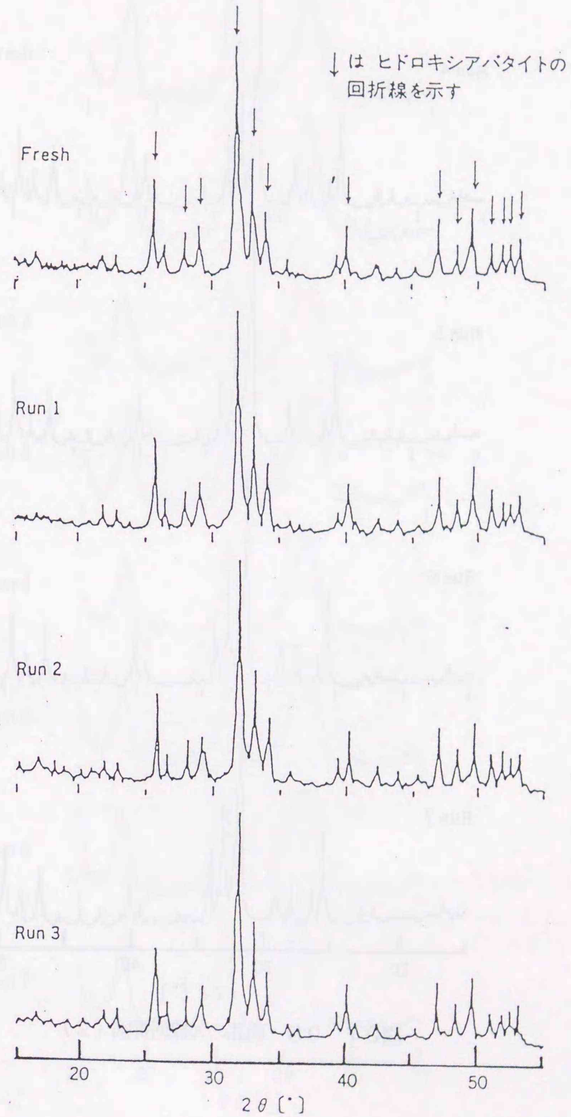


図07－07　種晶のX線回折図（1）

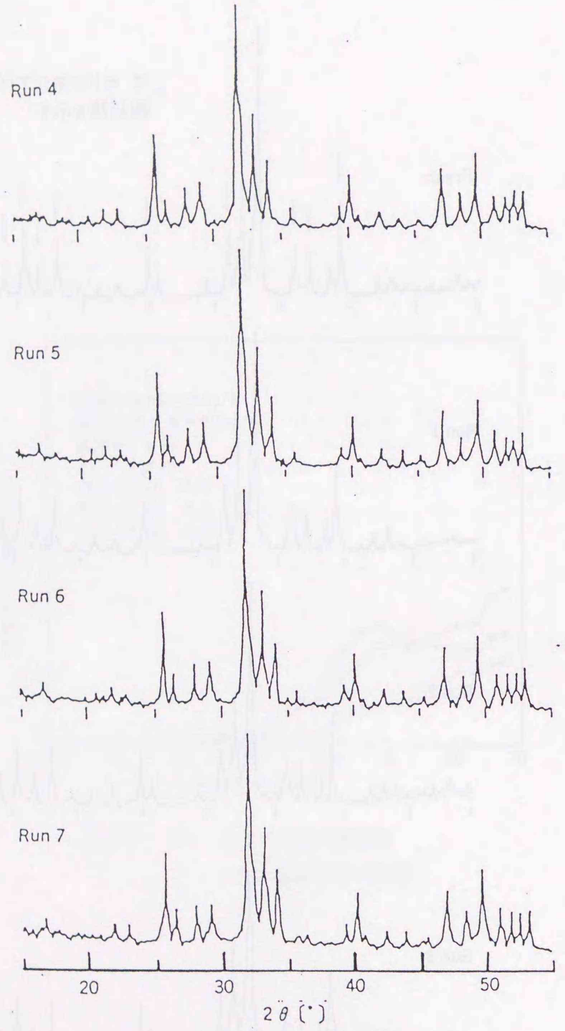


図０７－０８　種晶のX線回折図（２）

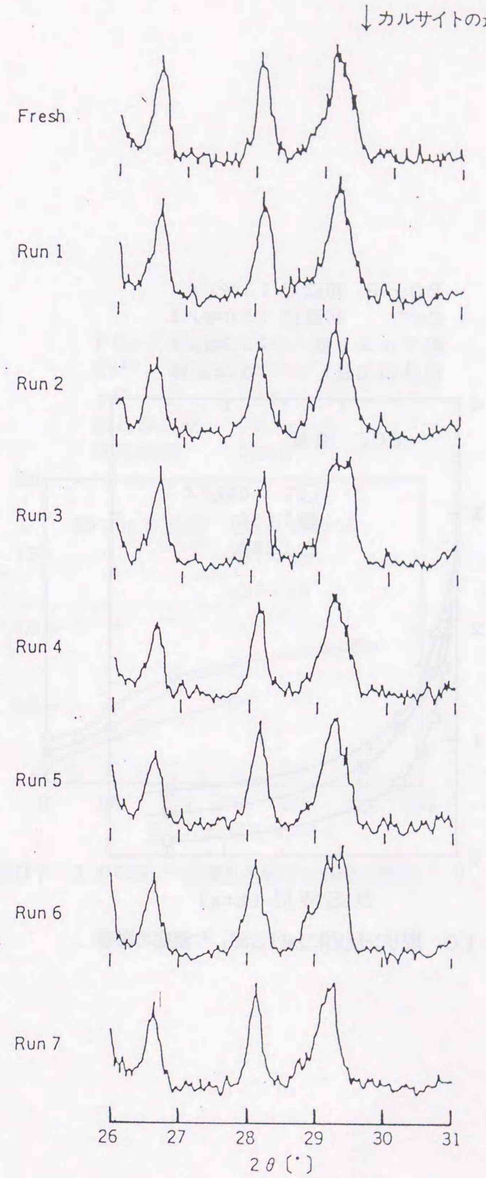


図０７－０９　種晶のX線回折図（３）

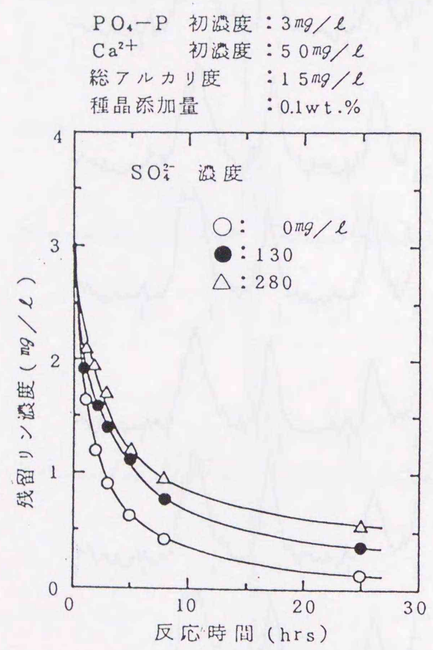


図07－10　脱リン反応におけるSO_4^{2-}濃度の影響

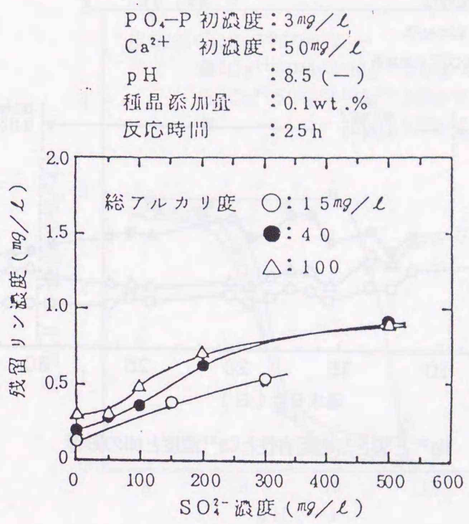


図07－11　SO_4^{2-}濃度と残留リン濃度の関係

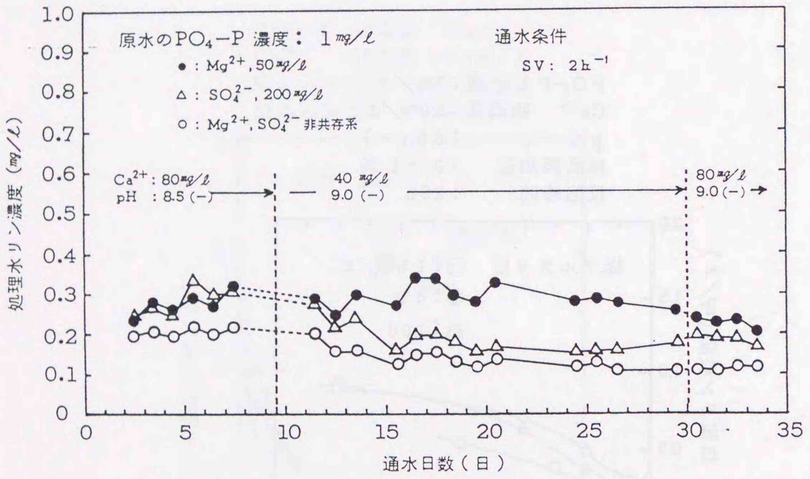


図０７－１２　Mg^{2+}とSO_4^{2-}の阻害性とCa^{2+}濃度とpHの影響

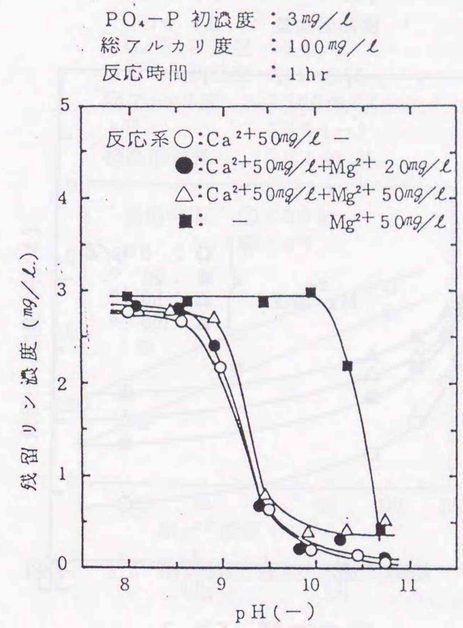


図０７－１３　PO_4^{3-}−Ca^{2+}−Mg^{2+}系の反応性の比較

原水のPO_4－P濃度：　3　mg／ℓ
Ca^{2+} 濃度：50　mg／ℓ
総アルカリ度：125　mg／ℓ
PH　：8.5〔－〕
種晶添加量：0.1 wt

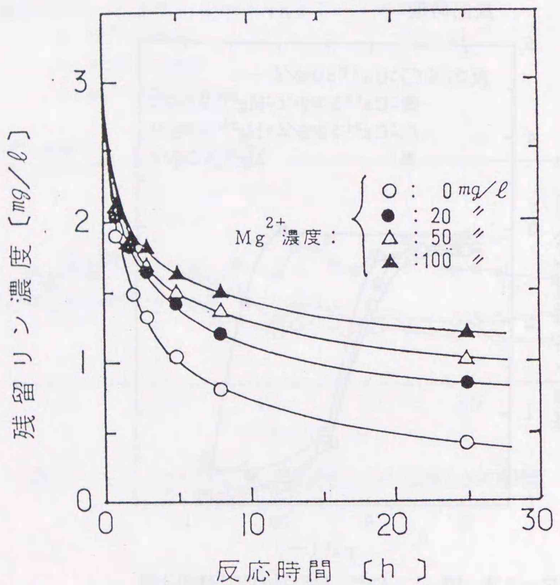


図07－14　晶析脱リン反応におけるMg^{2+}の影響

PO_4－P 初濃度：3mg／ℓ
Ca^{2+} 初濃度：50mg／ℓ
総アルカリ度：100mg／ℓ
pH：8.5（－）
種晶添加量：0.1wt.%

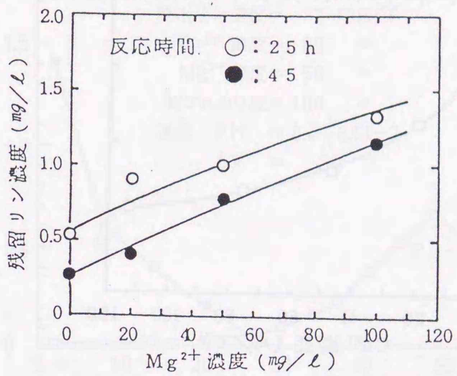


図07－15　Mg^{2+}濃度と残留リン濃度の関係

PO_4－P 初濃度：3㎎／ℓ
Mg^{2+}　初濃度：50㎎／ℓ
総アルカリ度　：100㎎／ℓ
pH　：8.5(－)
種晶添加量　：0.1wt.%
反応時間　：25h

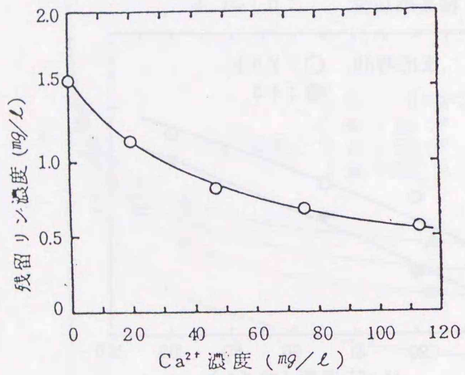


図０７－１６　Mg^{2+}共存系でのCa^{2+}濃度と
残留リン濃度の関係

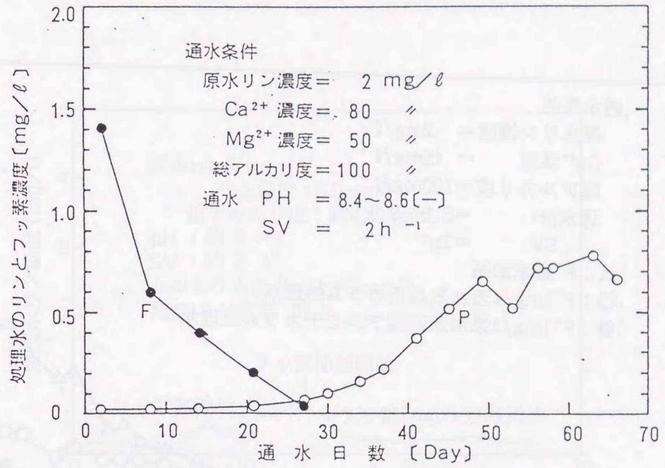


図０７－１７　リン鉱石PR-6を種晶に用いた晶析脱リン実験
－F^-の溶離現象とリン除去効果の関係－

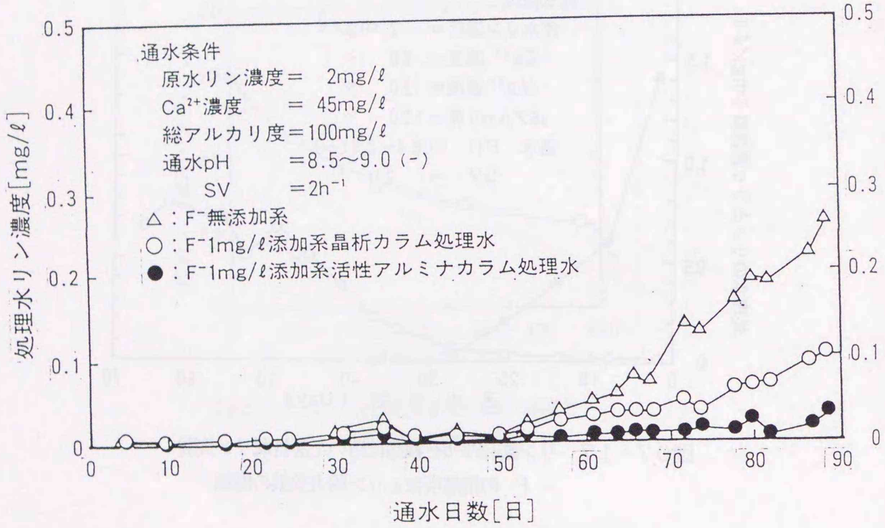


図０７－１８　晶析脱リン効果におよぼす F^- の添加効果

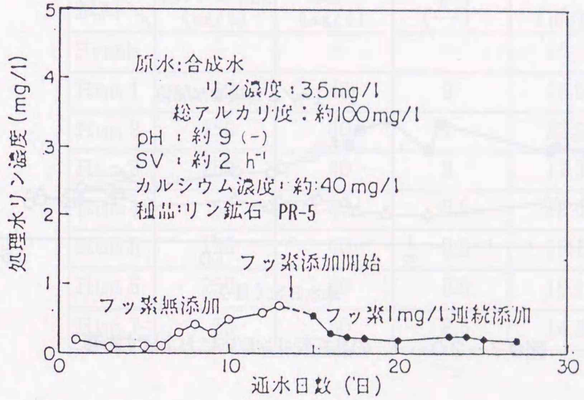


図０７－１９　晶析脱リン効果におよぼす F^- の添加効果

図07-20

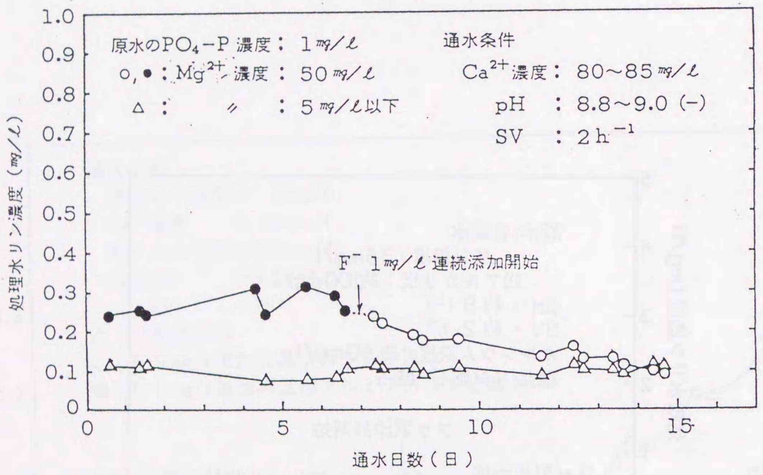


図07－20　F^- の晶析脱リン反応におよぼす影響

表07-01

表07－01　種晶の比表面積の測定結果

試料	反応条件 総アルカリ度 (mg/ℓ)	反応条件 Ca^{2+} (mg/ℓ)	反応条件 pH (—)	比表面積 (㎡/g)
Fresh	—	—	—	15.1
Run 1	50	40	9	16.6
Run 2	150	40	9	22.9
Run 3	250	40	9	17.3
Run 4	50	40	8.5	12.6
Run 5	150	40	8.5	15.1
Run 6	250	40	8.5	16.1
Run 7	50	80	8.5	14.1

第8章　性能の劣化した種晶の賦活法に関する研究開発

第８章　性能の劣化した種晶の賦活法に関する研究開発

１．概説

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去法において，リンの除去効果は用いる種晶の物理化学的性質によって大きく影響される[1,2]。長期間にわたって安定したリンの除去効果を維持するためには，種晶のリン除去性能をいかに持続させるかが重要となる。そのための有効な手段の１つにフッ素の連続添加方法があることを確認している[1,3]。

しかし，下水のように，重炭酸，炭酸イオンなどのアルカリ度成分や，硫酸イオン，マグネシウムイオンなどの無機イオン類，それに，各種有機物，SS成分など，種種雑多な物質を含む系からリン酸カルシウムの結晶を析出させる場合，結晶表面の汚染によるリン除去性能の低下は免れることができない[1,4]。したがって，性能の劣化した種晶を賦活するための有効な手段を準備しておくことが，晶析脱リン法を実用化していくうえで極めて重要となる。

本章では，下水中のリンの除去に長期間使用した種晶（脱リン剤）を用いて，塩素処理法，消石灰液処理法，酸性溶液処理法，加熱処理法，色度成分の抽出法などについて試験し，種晶の賦活効果を比較検討した。

２．塩素処理による賦活効果

下水活性汚泥処理水中のリンの除去に晶析脱リン法を適用した場合，種晶の表面がスライムなどの付着により汚染されて脱リン性能が低下することが考えられる。

本節では，スライム防止に通常使用されている塩素処理を本法に適用し，塩素の添加が脱リン反応におよぼす影響を確かめた。また，高濃度の塩素処理による賦活効果についても検討した。

１）実験方法

ａ．塩素の連続添加効果の確認実験

粒度16～32メッシュに調整したフロリダ産リン鉱石PR-2を，内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに充填した実験装置を用い，塩素を添加した条件と，添加しない条件での晶析脱リン実験を行い，脱リン性能を比較した。実験は，リン濃度3.5mg/l,総アルカリ度約100mg/lに調整した合成水を用い，カラムの入り口で次亜塩素酸ナトリウム水溶液をリン含有水に添加して行った。

ｂ．塩素含有液による定期的洗浄効果の確認実験

リン濃度 2～5mg/l ，COD 10～20mg/l,SS 10～30mg/lを含む下水活性汚泥処理水に塩化カルシウム水溶液をカルシウムとして約40mg/lとなるように添加し，さらに水酸化ナトリウム水溶液でpH 9に調整し，粒度16～32メッシュのヨルダン産リン鉱石PR-6 300mlを充填した内径30mm，長さ1000mmのアクリル製カラムに600ml/h(SV：2/h ，LV：85.2cm/h）の流速で上向流で通液して脱リン実験を行った。脱リン剤の充填層に捕捉したSS成分除去のために，１日1 回の頻度で，水道水に塩素濃度8mg/l となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加した水を30m/hの流速で 3分間上向流で通液して逆洗した。塩素無添加の条件で逆洗操作を行った場合についても実験し効果を比較した。

ｃ．高濃度塩素処理による賦活実験

リン濃度 1～ 5mg/l,COD 8～19mg/l,SS 10～45mg/lの生活排水[5]からのリンの除去に11カ月間使用した脱リン剤（リン鉱石PR-6）を用いて賦活実験を行った。

蒸溜水に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して塩素濃度1000mg/lに調整した溶液（pH 11.0 ）200ml 中に脱リン剤25mlを3 時間含浸処理した。その間，1 時間毎に溶液を撹拌した。3 時間後の溶液のpHは7.4 であった。200ml の水道水で3 回デカンテーション法で洗浄した後脱リン剤の全量を内径20mm，長さ200mm のアクリル製カラムに充填し，リン濃度 1mg/l，総アルカリ度100mg/lに調整した合成水に，塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加して，カルシウムイオン濃度45mg/l,pH9 に調整した後，75ml/h（SV：3/h ，LV：23.9cm/h ）の流速で通液して脱リン剤の性能を評価した。比較のために，塩素による賦活処理を行わない脱リン剤についても同様な条件で脱リン実験を行い性能を評価した。

２）実験結果と考察

ａ．塩素の連続添加効果

塩素の連続添加効果について確認するために行った実験結果を図08-01 に示す。実験に用いたフロリダ産リン鉱石PR-2は，試験した一連のリン鉱石の中では，脱リン性能が良くないものである。通水開始後 5日後から処理水のリン濃度は次第に高くなり13日目では 1mg/lに達した。14日目以後，塩素濃度 1mg/lとなるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を連続的に添加したところ，処理水リン濃度は0.5mg/l 以下となり，以後，脱リン性能が安定化する傾向が認められた[1)]。

図08-01

ｂ．塩素含有液による定期的洗浄効果

塩素含有液による定期的洗浄効果の比較実験結果を図08-02 に示す。本実験に用いたヨルダン産リン鉱石PR-6は初期高活性状態の持続期間が最も長く続くことが第３章の実験結果から明らかになっている。今回の実験で通水開始後15日目までは両条件での差は出ていないが，この間は晶析反応と吸着反応が同時に進行していたと考えられる。21日目以降は塩素無添加の条件で洗浄操作を行った場合の処理水リン濃度が次第に増加し，31日目では，0.1mg/l 以上の値となっている。しかし，塩素含有液で洗浄を行った場合は43日までリン濃度0.1mg/l 以下の処理水が安定して得られている。

図08-02

晶析脱リン操作を固定層方式で実施した場合，対象水中に含まれるSS成分が脱リン剤充填層の沪過作用で除去される[1)]。そのため，一定の頻度での脱リン剤充填層の洗浄操作が必要である。その際，洗浄水中に塩素を添加しておくことによって，脱リン剤の脱リン反応到達率を高く維持でき，安定したリンの除去効果が達成できることが明らかになった。

ｃ．高濃度塩素処理による賦活効果

生活排水からのリンの除去に11ケ月間使用した脱リン剤（リン鉱石：PR-6）を，塩素濃度1000mg/lの水溶液中に含浸処理したものを用いて行った脱リン実験結果を図08-03 に示す。比較のために， 6カ月間使用後の脱リン剤と11カ月間使用後の脱リン剤について無処理の状態で行った脱リン実験結果についても図08-03 に示した。

図08-03

6 カ月間使用後の脱リン剤の処理水リン濃度は0.15～0.3mg/l となっているが，11カ月間使用後の脱リン剤の処理水リン濃度は0.3 ～0.5mg/l となっている。この結果から6 か月後の脱リン剤に比べて11か月後の脱リン剤の脱リン性能が劣化していることが分かる。一方，11カ月間使用後の脱リン剤を塩素含有水溶液中に含浸処理した脱リン剤の処理水リン濃度は，無処理のものに比べて0.1 ～0.15mg/l低い値となっており，塩素処理による賦活効果が認められる。

晶析脱リン剤の性能劣化は種々の原因によって起こり得ると考えられる。そのなかで，スライムなどの有機物汚染が主因となっている場合には，塩素による賦活処理が有効であると判断した。

３．消石灰液処理法による賦活効果

リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリン除去法は，水中のリンとカルシウムイオンが反応して難溶性のヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ の結晶を生成する反応を，ヒドロキシアパタイトを主成分とする種晶（脱リン剤）の表面で，継続的に進行させるという考えに基づいている[6]。一方，Tomazic(1975) [7]は，ヒドロキシアパタイト結晶表面でのリン酸カルシウムの結晶生成と成長について研究し，ヒドロキシアパタイト結晶表面に最初に生成するのはヒドロキシアパタイトの前駆体である$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ：octacalcium phosphate(OCP)であることを報告している。また，反応系にマグネシウムイオンが共存する場合にはOCP の他に $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$: dicalcium phosphate dihydrate(DCPD) も生成している可能性が大きいことも報告している[7]。

晶析脱リン法を下水２次処理水中のリン除去に適用する場合，特に海水が混入する場合にはマグネシウムイオン濃度が高くなるためその影響を考慮する必要がある。マグネシウムイオンの影響については，第７章で検討し，脱リン効果を低下させることを確認している[8,9]。

マグネシウムイオンが共存する場合の脱リン効果の低下の原因は，Tomazic(1975) [7]らが考察しているように，ヒドロキシアパタイトよりも溶解度の低いOCP やDCPDが生成し，ヒドロキシアパタイトの結晶成長反応が進行していないことに起因していると考えられる。このような場合の種晶の賦活法としては，脱リン性能の劣化した種晶を一定時間マグネシウムイオンを含まないアルカリ水溶液中でカルシウムイオンと反応させ，OCP やDCPDをヒドロキシアパタイトまで成長させる方法が有効と考えた。

本節では，マグネシウムイオン含む下水活性汚泥処理水中のリンの除去に 6カ月間使用した種晶を用いて，消石灰液処理法による賦活効果について検討した。

１）実験方法

マグネシウムイオンを35～60mg/l含む下水活性汚泥処理水中のリンの除去に 6カ月間使用した粒度16～32メッシュの脱リン剤（リン鉱石：PR-6）[10,11]150ml を，内径30mm，長さ500 mmのアクリル製カラムに充填して賦活効果の確認実験を行った。

賦活処理は，消石灰：$Ca(OH)_2$ 1.1gを水道水1000mlに加えた溶液（懸濁液，pH12.2）を調整し，脱リン剤を充填したカラムに800ml/h(SV：5.3/h ，LV：113cm/h ）の流速で通液した。消石灰溶液1000mlの内400ml を通液した時点で一度通液を停止し，残り600ml の溶液はカラムに循環処理できるようにセットした。消石灰溶液の循環処理は800ml/h の流速で 7時間継続した。その後，通液を止めた状態で 3日間静置し，その後水道水を脱リン剤充填層が20～30％膨脹して流動化する流速（LV：約30m/h)で脱リン剤充填層の底部から上向流で10分間通水する方法で洗浄した後，晶析脱リン実験を行い脱リン剤の性能を評価した。

晶析脱リン実験は，リン濃度 1mg/l，総アルカリ度100 mg/l，マグネシウムイオン濃度 50mg/l ，硫酸イオン濃度200mg/l に調整した合成水に，カラム入り口で塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加して，カルシウムイオン濃度を80～85mg/l，pHを8.8 ～9.0 に調整した後，300ml/h(SV：2/h ，LV：42.5cm/h)の流速で通水して行った。比較のために，消石灰液を用いた賦活処理を行わない脱リン剤についても同様な条件で脱リン実験を行い性能を評価した。

２）実験結果と考察

消石灰溶液1000mlを用いて行った賦活処理におけるカルシウムの収支について測定した結果を次に示す。

賦活処理に用いた全Ca初期濃度：　595mg/l(pH 12.2)
賦活処理後の液中残存全Ca濃度：　88mg/l(pH11.5)
循環賦活処理に用いた消石灰液量：900ml
（カラム内保有液量300ml ＋貯槽内循環液量600ml）

上記結果から賦活処理で消費されたCa量を計算すると
(595－88) ×0.9 ＝456 mg-Ca
となる。

なお，賦活実験に用いた脱リン剤はマグネシウムイオンを含む下水２次処理水中のリンの除去に 6カ月間使用したものである。その使用状況を次に示す[10,11]。

脱リン剤充填量：　5×10^3 l
通液速度　　：10×10^3 l/h （SV：2/h , LV：5m/h)
6 カ月間の流入水平均リン濃度：1.47mg/l
6 カ月間の処理水平均リン濃度：0.53mg/l

上記使用状況から脱リン剤単位容量当たり除去したリンの量を計算すると
(1.47 －0.53) $\times10\times10^3\times24\times180$ ／ 5×10^3
＝8120mg-P/l- 脱リン剤
となる。

賦活実験に用いた150ml の脱リン剤当たりの除去したリンの量は
8120×0.15＝1218mg-P
となる。

除去したリンがすべてOCP:$Ca_4H(PO_4)_3$ として脱リン剤表面に析出していると仮定して，OCP をヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ にするに必要な消石灰：$Ca(OH)_2$ の量を次の反応式(8-1) を基に計算すると

$$Ca_4H(PO_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + H_2O \quad \cdots(8\text{-}1)$$

$1218\times74/(31\times3)=969$mg-$Ca(OH)_2$
となる。
Ca量に換算すると
969 ×40／74＝524mg-Ca
となる。

今回の賦活処理で消費されたCa量は456mg であることから，反応式(8-1) を基に計算して求めたCa必要量：524mg の87%に相当するCaが消費されたことが分かる。

図08-04

消石灰液処理法による賦活効果の確認のために行った晶析脱リン性能の比較実験結果を図08-04 に示す。賦活処理を行っていない脱リン剤（未処理物）の処理水リン濃度は0.3 ～0.5mg/l となっているのに対し，賦活（活性化）処理物の処理水リン濃度は通水開始後10日目までは0.1mg/l 以下となっている。それ以後も，未処理物の処理水リン濃度よりも常に0.2 ～0.3mg/l 低い濃度の処理水が得られており，消石灰処理法による賦活処理が有効であることが確認できた。

４．酸性溶液処理法による賦活効果

溶液からの晶析操作においては大多数の系が不純物を含んでいるといえる。結晶成長は結晶表面の活性点を維持しながら進行するので，不純物が活性点に吸着されると成長が止まり，晶析効果に影響をおよぼす[12]。下水のように種々雑多な物質を含む系からリン酸カルシウムの結晶を析出させる場合，結晶表面に各種物質を取り込んで結晶成長の活性点が減少し，脱リン性能が低下すると考えられる。

城塚（1965）[13]らは，塩素酸ナトリウム水溶液よりの結晶成長速度について研究し，溶解実験に用いた種晶を用いると，結晶成長時の表面晶析速度係数K_Rが大きくなることを報告している。

本節では，下水活性汚泥処理水中のリンの除去に9 ケ月間使用した種晶を用いて，酸性溶液処理法による賦活効果について検討した。

１）実験方法

し尿の嫌気性消化脱離液が混入している下水活性汚泥処理水中のリンの除去に9 ケ月間使用した粒度16～32メッシュの脱リン剤（種晶）[1]200ml を所定の濃度（0.01，0.1 ，0.5 mol/l ）に調整した酢酸水溶液500ml 中に1時間含浸処理し，その後500ml の水道水で5 回デカンテーション法で水洗処理した。処理後の脱リン剤200ml のうち150ml を，内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに充填し，リン濃度2mg/l ，総アルカリ度約100mg/l ，マグネシウムイオン濃度50mg/lに調整した合成水に，カラム入口で塩化カルシウムと水酸化ナトリウムの水溶液を添加して，カルシウムイオン濃度を80～85mg/l，pH8.5～9.0 に調整した後，脱リン剤充填層に300ml/h （LV：42.5cm/h）の流速で通液して晶析脱リン実験を行い性能を評価した。比較のために，酢酸水溶液中への含浸処理を行わない脱リン剤についても同様な条件で脱リン実験を行い性能を評価した。

２）実験結果と考察

表08-01

酢酸水溶液中への脱リン剤の含浸処理における液中へのリンとカルシウムイオンの溶出量とpHの測定結果を表08-01 に示す。蒸溜水中へのリンの溶出は未使用物の場合は0.04mg/lと極めてわずかであるのに対し，9 ケ月間使用後の脱リン剤の場合は0.25mg/lとなっておりリンが溶出しやすくなっている。この傾向は，酢酸水溶液中に含浸した場合にも認められる。また，カルシウムの溶出量を比較すると，蒸溜水の場合には使用後の脱リン剤よりも未使用の脱リン剤の方が多くなっている。しかし，酢酸溶液中に含浸した場合には未使用物よりも使用後の方がカルシウムの溶出量が多くなっている。溶出したカルシウム（ΔCa）とリン（ΔＰ）の重量比：ΔCa／ΔＰを比較すると，いずれの条件においても使用後の方が低い値となっている。このことから，晶析反応で脱リン剤（リン鉱石）表面に析出したリンはもともとリン鉱石に含まれているリンの状態に比べて溶解しやすい状態で析出していると判断できる。

なお，今回の実験に用いた脱リン剤は，下水活性汚泥処理水中のリンの除去に9 ケ月間使用したものである。その使用状況を次に示す[1)]。

脱リン剤充填量：900l
9 ケ月間の処理液量：8400×10³ l
9 ケ月間の流入水平均リン濃度：3.5mg/l
9 ケ月間の処理水平均リン濃度：0.8mg/l

上記使用状況から脱リン剤単位容量当たり除去したリンの量を計算すると
（3.5 －0.8 ）×8400×10³ ／900
＝25200mg-p ／l-脱リン剤
となる。

賦活実験に用いた150ml の脱リン剤当たりの除去したリンの量は
25,200×0.15＝3,780mg-P
となる。

今回の賦活実験で用いた最も濃い濃度の酢酸水溶液0.5 mol/l の場合に溶出したリンの全量は
191 ×0.5 ＝95.5mg-P
である。
この量と，9 ケ月間に除去したリンの量を比較すると
（95.5／3,780 ）×100 ＝2.53%
となる。

図08-05

酢酸洗浄法による賦活効果の確認実験結果を図08-05 に示す。未処理物の処理水リン濃度が0.5 ～1.1mg/l で推移しているのに対し，酢酸洗浄処理をした脱リン剤はいずれも，それより低濃度までリンが除去されている。なかでも，0.5mol/lの酢酸水溶液で処理した脱リン剤は通水開始後数日間は0.5mg/l 以上のリン濃度となっているが，その後は次第に除去効果が良くなり18日まで0.3 mg/l以下の処理水が得られている。

図08-06

0.5mol/lの酢酸水溶液で処理した脱リン剤の場合について，通水を継続した場合の結果を図08-06 に示す。25日後に処理水リン濃度が0.5mg/l を越えたので，26日目に再度同じ条件で賦活処理を行い通水を継続したところ処理水リン濃度は0.2mg/l 以下となった。これらの結果より，酢酸水溶液による賦活処理を一定の頻度で繰返し行うことにより安定した処理効果を達成できることが明らかになった。

５．加熱処理による賦活効果

脱リン剤の性能の劣化原因は種々考えられる。そのなかでもスライム等の有機物汚染による場合には，加熱燃焼処理による有機物の除去も有効と考えられる。また，マグネシウムイオン等の影響によってヒドロキシアパタイトの結晶成長が阻害されている場合には，加熱処理によって結晶を成長させることも有効と考えられる。

本節では，染色排水を含む下水活性汚泥処理水のリンの除去に 2年 3ケ月間使用した脱リン剤を用いて，加熱処理による賦活効果について検討した。

１）実験方法

脱リン剤の加熱処理は，脱リン剤を200ml のルツボに入れ，電気炉で所定時間加熱して行った。

脱リン剤の性能測定は，加熱処理後の脱リン剤150ml を内径 30mm ，長さ 500mmのアクリル製カラムに充填し，リン濃度 2mg/l，総アルカリ度 100mg/lに調整した合成水に，カラム入口で塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加して，カルシウムイオン濃度を約45 mg/l，pHを8.8 ～9.0 に調整した後，脱リン剤充填層に 300ml/h（LV：42.5cm/h）の流速で通水して行った。

２）実験結果と考察

染色排水を含む下水活性汚泥処理水のリンの除去に 2年 3ケ月使用した脱リン剤を加熱処理した場合の物性変化を調べた。加熱温度と比表面積の変化，ヒドロキシアパタイトのＸ線回折線（最強線：d ＝32°）強度の変化および強熱減量の変化の関係を図08-07 に示す。また，各加熱温度で処理した場合の脱リン剤の脱リン性能をカラム通水実験で試験した。カラム通水実験開始後10日後，20日後，30日後および50日後の脱リン性能と加熱温度との関係を図08-08 に示す。

図08-07

図08-08

図08-08 に示した結果から，脱リン性能は 100℃～600℃の温度で加熱処理することによって賦活できることが分かる。特に， 300～600 ℃の温度条件が賦活処理に適していることが分かる。たとえば 500℃で 2時間加熱処理することによって，処理水リン濃度 1.17mg/l まで性能が低下していた脱リン剤の性能を 0.1mg/l以下の処理水を達成できるまで性能を賦活できた。しかし，通水を継続していくと，処理水リン濃度は次第に増加し，通水開始 50 日後の処理水リン濃度は 0.38mg/l となった。また，700 ℃で加熱処理した場合，通水開始 10 日後の処理水リン濃度は 1.58mg/l となっており未処理物の処理水リン濃度 1.17mg/l に比べて高い値を示した。しかし，この場合は，通水を継続していくと処理水リン濃度が次第に低下し，未処理物の処理性能とほぼ同定度となった。

図08-07 に示した結果から，脱リン剤の比表面積は加熱温度が高くなると低下していくことが分かる。特に600℃以上では，急激に低下し，700 ℃で加熱した場合には，比表面積は1㎡ /g以下となった。また，ヒドロキシアパタイトのＸ線回折線強度は600 ℃以上の温度で加熱した場合に急激に強くなる傾向を示した。強熱減量でも，600℃以上で急激に大きくなる傾向を示している。

これらの結果から，脱リン剤を加熱処理することによって脱リン性能を賦活できることが明らかになった。温度範囲は300 ～600 ℃が適しており，600 ℃以上の条件で処理した場合には，比表面積やヒドロキシアパタイトの結晶化度などの物性の変化が起こり，700 ℃の条件では，脱リン性能は逆に低下することも明らかになった。

図08-09

図08-09 に500 ℃の温度で加熱した場合の加熱時間の影響について比表面積と強熱減量を測定して調べた結果を示す。比表面積は，加熱時間4 時間までは低下していく傾向を示すが，4 時間以上ではほぼ安定している。また，強熱減量の値も，4 時間以上ではほぼ一定の値を示している。

図08-10

図08-10 に，加熱時間と処理水リン濃度の関係を示す。処理水リン濃度は加熱時間が長くなるほど低下する傾向がある。また，加熱時間を8 時間まで長くしても処理水リン濃度は通水を継続して行くと次第に増加する傾向がある。

したがって，脱リン剤の賦活法として加熱処理が有効であるが，効果の持続期間には限度があるため，処理水リン濃度の推移をみて，加熱処理を繰返し実施していく必要がある。

６．色度成分の抽出による賦活効果

下水活性汚泥処理水を対象に，長期間にわたって通水処理をしていると，脱リン剤の表面が次第に黄褐色に変色してくる現象が観察された。

本節では，色度成分の付着による脱リン剤の汚染状態の把握と，脱リン剤からの色度成分の抽出による賦活効果について検討した。

１）実験方法

ａ．脱リン剤からの色度成分の抽出実験

脱リン剤を，105 ℃の乾燥器で24時間乾燥した後，10 g を秤量し，抽出液250ml 中で所定時間，撹拌条件下で接触させた。所定の反応時間後に上澄液を0.22μm のミリポア・フィルタで沪過し，沪液の色度を分光光度計（波長：450nm ，セル：50mm）で測定した。また，必要に応じて沪液のTOC も測定した。

抽出液には，リン酸二水素ナトリウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液を用いた。各水溶液のpHは，実験に先立ち，水酸化ナトリウムと塩酸溶液を用いて所定の値になるように調整した。

また，シリカゲルの入ったデシケータ中で室温で24時間以上乾燥させた脱リン剤についても同様な実験を行い，色度成分の抽出効果におよぼす加熱処理の影響について調べた。

ｂ．脱リン性能の評価試験

5．1）と同様な方法で晶析脱リン実験を行い脱リン剤の性能を評価した。

２）実験結果と考察

ａ．色度成分の影響

抽出液としてリン酸二水素ナトリウム水溶液を用いて，色度成分の抽出効果におよぼすpHの影響を調べた。脱リン剤には，未使用物（リン鉱石PR-6）と染色排水を含む下水活性汚泥処理水のリンの除去に 2年 3ケ月間使用した脱リン剤を用いた。結果を図08-11 に示す。未使用の脱リン剤からは色度成分はほとんど抽出できなかった。一方，2 年3 ケ月間使用した脱リン剤の場合は，抽出液の色度は40～80度となり，色度成分が抽出できた。また，色度成分の抽出量は，抽出液のpHが高いほど多くなる傾向を示した。

図08-11

抽出液として炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の結果を図08-12 に示す。リン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた場合の結果と同様に，未使用の脱リン剤からは，色度成分はほとんど抽出できなかった。一方，2 年3 ケ月間使用した脱リン剤の場合には，抽出液の色度は25～60度となり，色度成分が抽出できた。また，色度成分の抽出量は，抽出液のpHが高いほど多くなる傾向を示した。

図08-12

リン濃度1000mg/lに調整したリン酸二水素ナトリウム水溶液を抽出液に用いた場合の結果を図08-13 に示す。リン濃度100mg/l の場合の結果（図08-11 ）に比べて色度成分の抽出量は多くなっている。また，今回の濃度では，未使用の脱リン剤からもpH11の条件で極くわずかではあるが色度成分が抽出できた。

図08-13

抽出液としてリン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた場合の，リン濃度の影響を調べた。脱リン剤は下水活性汚泥処理水のリン除去に1 カ月間使用したものを用いた。pHは，4.3 ～4.9 の条件で実験した。結果を図08-14 に示す。抽出液のリン濃度が高いほど色度成分の抽出量が多くなる傾向を示した。

図08-14

抽出液として炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合と，リン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた場合の比較実験を行った。脱リン剤は下水活性汚泥処理水のリン除去に1 カ月間使用したものを用いた。結果を図08-15 に示す。リン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた場合の方が色度成分が抽出されやすいことが明らかになった。

図08-15

脱リン剤から色度成分を抽出する場合に，脱リン剤をあらかじめ加熱処理した場合の影響を調べた。脱リン剤は，染色排水を含む下水活性汚泥処理水のリンの除去に2 年3 ケ月間使用後のものを用い，105 ℃で24時間加熱処理した場合について比較した。結果を図08-16 に示す。脱リン剤をあらかじめ加熱処理することによって，色度成分が抽出されやすくなることが明らかになった。

図08-16

脱リン剤から色度成分を抽出する際の反応時間の影響を調べた。脱リン剤は，染色排水を含む下水活性汚泥処理水のリンの除去に2 年3 カ月間使用したものを，105 ℃で24時間加熱処理して用いた。また，抽出液の色度の測定に加えて，TOC の測定も行った。結果を図08-17 に示す。色度成分の抽出量は反応時間48時間まで増加の傾向を示している。しかい，TOC の値は，24時間以後は全く変化していない。この結果から，脱リン剤から抽出される色度成分には，有機系の他に無機系の色度成分も含まれていると考えられる。また，有機系の色度成分が先に抽出されることも明らかになった。

図08-17

抽出液として水酸化カリウム水溶液を用いてpHの影響を調べた。結果を図08-18 に示す。色度の抽出量はpH13の条件で最も高くなった。また，pH9 で抽出された色度を，pH9 のリン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた場合の結果（図08-17 ）と比較すると，水酸化カリウム水溶液の場合が37度であるのに対し，リン酸二水素ナトリウムの場合には315 度（反応時間：24時間の値）となっている。すなわち，同じpH条件では，リン酸二水素ナトリウム水溶液の方が色度成分を抽出しやすいことも明らかになった。

図08-18

0.1 mol/l の水酸化カリウム水溶液（pH:13 ）を抽出液に用いた場合の反応時間の影響を調べた。結果を図08-19 に示す。色度成分の抽出量は，反応時間5 時間以後，顕著な変化は認められなかった。リン酸二水素ナトリウム水溶液の場合（図08-17 ）に比べて水酸化カリウム水溶液の場合の方が，色度成分の抽出反応が短時間で平衡に達することが確かめられた。

図08-19

水質の異なる下水活性汚泥処理水のリン除去に使用した各種脱リン剤について，色度成分の抽出量を比較した。抽出液にはpH9,リン濃度1000mg/lに調整したリン酸二水素ナトリウム水溶液を用いた。脱リン剤は，105 ℃で24時間加熱処理したものを用いた。結果を表08-02 に示す。Ｃ処理場とＦ処理場で使用した脱リン剤からの色度成分の抽出量が，他の処理場で使用した脱リン剤に比べて極めて高い値を示した。Ｂ，ＤならびにＥ処理場で使用した脱リン剤からの色度成分の抽出量は少なかった。これらの結果から，Ｃ処理場やＦ処理場の場合には，色度成分の付着による汚染の問題を考慮した運転管理をする必要があると考えられる。

表08-02

ｂ．色度成分の抽出による賦活効果

Ｅ処理場で3 年間使用した脱リン剤を用いて，カラム通水法による脱リン実験を行った。結果を図08－20に示す。カルシウムイオン濃度60～70mg/l(Run 1) の場合の処理水リン濃度の平均値は1.17mg/lであった。この場合のK_{La}の値は0.82g-P/g-脱リン剤・Δc ・hrとなる。通水開始28日後に，カラムに充填している脱リン剤の層にリン濃度1000mg/l，pH 9に調整したリン酸二水素ナトリウム水溶液 1ℓ を，50ml/min（LV：4.3m/h）の流速で8 時間循環通水して，脱リン剤からの色度成分の抽出操作を行った。さらに，約 1ℓ の水道水で脱リン剤の充填層を洗浄した後脱リン実験を開始した。通水開始後9 日後には処理水のリン濃度は0.3mg/l にまで低下した。この場合のK_{La}は2.92g-P/g-脱リン剤・Δc ・hrとなる。すなわち，脱リン剤に付着している色度成分を除去することによって脱リン性能を賦活できることが明らかになった。

図08-20

7．まとめ

晶析脱リン法を実用化していくうえで，性能の劣化した種晶を賦活するための有効な手段を準備しておくことは極めて重要である。

下水中のリンの除去に長期間使用した種晶を用いて，塩素処理法，消石灰液処理法，酸性溶液処理法，加熱処理法，色度成分抽出法などについて種晶の賦活効果を検討し，いずれの方法も有効であることを確認した。これらの結果から晶析脱リン反応の阻害要因ごとの対応策を表08-03 に示す。

塩素処理法は，スライムなどの有機物汚染が主因となっている場合に有効であると判断した。実施の方法には①塩素濃度数mg/l程度となるように連続的に添加して有機物汚染を防止する方法，②塩素含有液を用いて定期的に洗浄を行う方法，③性能の劣化した種晶を高濃度の塩素含有液で処理する方法のいずれも有効である。しかし，①の連続的な添加法は下水活性汚泥処理水中のアンモニアとのクルラミン化反応による有効塩素の消費が考えられる。したがって，実用的には②を実施しながら性能の劣化が著しいときに③を実施していくのが良いと判断している。

消石灰液処理法は析出したリン酸カルシウムの結晶を熟成処理する方法である。この方法は，マグネシウムイオンの共存によってヒドロキシアパタイトの結晶成長が阻害されている場合の賦活処理法として有効であった。

酸性溶液処理法は，結晶表面を一部溶解して結晶表面の活性点を増加させて賦活する方法である。賦活処理に伴って高濃度のリンを含む廃液が発生するが，顕著な賦活効果を達成できることが確認できた。

加熱処理法は，有機物の燃焼除去による賦活効果と，結晶成長による賦活効果が同時に期待できる方法である。賦活効果が大きく有効な方法であることを確認した。

色度成分の抽出法は，種晶表面に付着した色度成分を抽出除去することによって賦活する方法である。対象水中に色度成分を含む場合の脱リン性能の劣化対策として有効な方法であると判断した。

晶析脱リン法を下水２次処理水に適用して実施する場合，種晶の脱リン性能は種々の原因によって劣化することが予想される。適用対象水の水質や装置の運転条件を考慮した賦活方法を選定して実施する必要がある。

引用文献

１）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法によるリンの除去に関する研究（第２報）－固定層方式における処理条件の検討－”下水道協会誌，18(200),1(1981)．

２）Joko,I.,Sawada,S.,Goto,C.,Toyokura,K.:“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method:Preparation and Performance of Artificial Seed Materials” Industrial Crystallization 84 , Elsevier Science Publishers B.V.,p431(1984)．

３）上甲勲，沢田茂樹：“晶析脱リン反応におよぼすマグネシウムイオンとフッ素イオンの影響”第17回水質汚濁学会講演集，97(1983).

４）沢田茂樹，大橋紀夫，後藤忠一：“多段層方式を採用した晶析脱リン装置－下水二次処理水への適用－”第22回下水道研究発表会講演集，ｐ337(1985)．

５）糸井邦，村上恭庸，平本浩：“晶析法による生活排水の高度処理”第19回下水道研究発表会講演集，ｐ347(1982)．

６）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリンの除去に関する研究（第１報）－晶析反応条件の検討－”，下水道協会誌，17(197),43(1980).

７）Tomazic,B.,Tomson,M.,Nancollas,G.H. ：“Growth of Phosphates on Hydroxyapatite crystals:The Effect of Magnesium ” Archs oral Biol., 20,803(1975).

８）上甲勲，村上恭庸，小泉求：“晶析法による下水中のリンの除去－晶析反応に及ぼす水質の影響－”第18回下水道研究発表会講演集，p357(1981).

９）上甲勲，沢田繁樹：“晶析脱リン反応に及ぼすマグネシウムイオンとフッ素イオンの影響”第17回水質汚濁学会講演集，p97(1983)．

１０）松尾頼行，田辺雄一，砥上靖孝：“晶析脱リン法実証プラントによる下水処理水のリン除去について”第20回下水道研究発表会講演集，p392(1983).

１１）山本泰寛，田辺雄一：“晶析脱リン実証プラントによる下水処理水のリン除去”用水と廃水，26(3),3(1984)．

１２）中井資：“晶析”化学工学，48(4),864(1984)．

１３）城塚正，豊倉賢，後藤典弘：“塩素酸ナトリウム水溶液よりの結晶成長速度”化学工学，29(2),122(1965)．

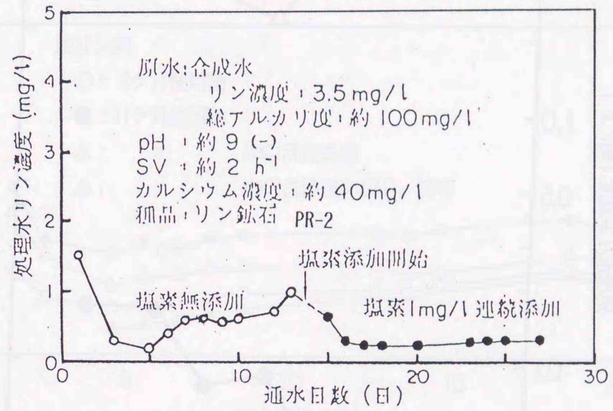


図０８－０１　塩素の添加効果

原水　　：下水２次処理水
pH　　：約 9（－）
Ca^{2+}濃度：約40mg/ ℓ
SV　　：２ h^{-}

△：原水
○：処理水（塩素洗浄有り）
●：処理水（塩素洗浄無し）

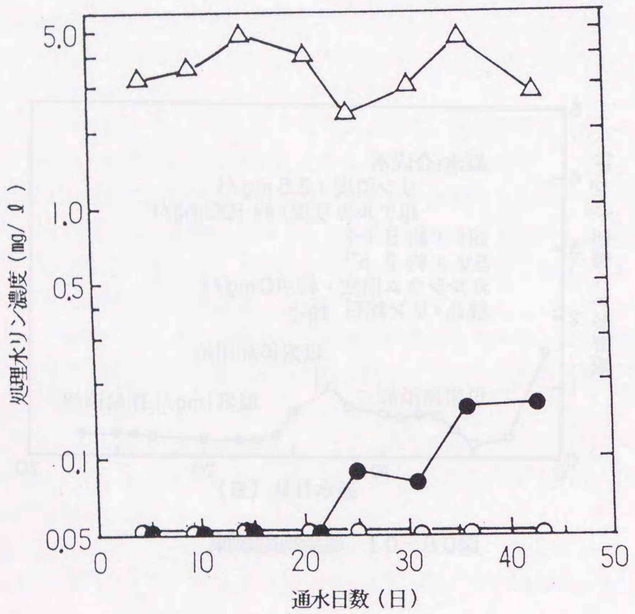


図０８－０２　塩素含有液による定期的洗浄効果

通水条件　原水リン濃度：　1mg/ℓ
Ca^{2+}濃度：　45mg/ℓ
総アルカリ度：100mg/ℓ
pH　　：8.6 ～9.0(-)
SV　　：３ h^{-}

脱リン剤
○：６ケ月使用物
●：11ケ月使用物
△：　〃　　NaCl洗浄処理
▲：　〃　　NaCl洗浄後$Ca(OH)_2$ 処理

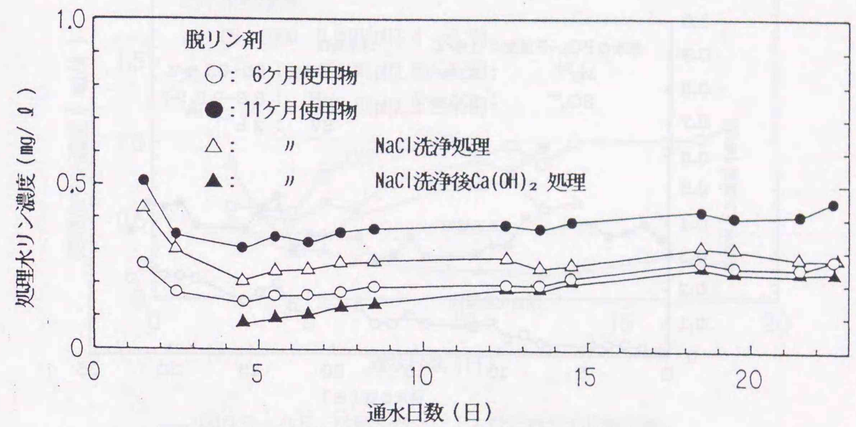


図０８－０３　高濃度塩素処理による賦活効果の比較実験

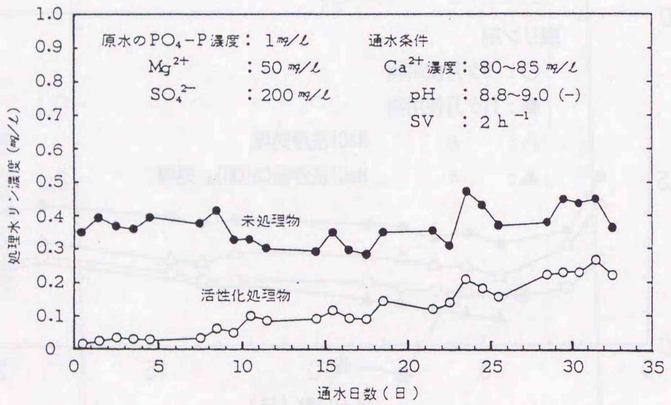


図０８－０４　消石灰液処理法による賦活効果の比較実験

通水条件　原水リン濃度：　2㎎/ℓ　　pH　　：8.5 ～8.7(-)
　　Ca^{2+}　　：　85 〃　　SV　　：　2 h⁻
　　Mg^{2+}　　：　50 〃　　脱リン剤：　9ケ月使用物
　　SO_4^{2-}　：200 〃　　(PR-6)
　　総アルカリ度：100 〃

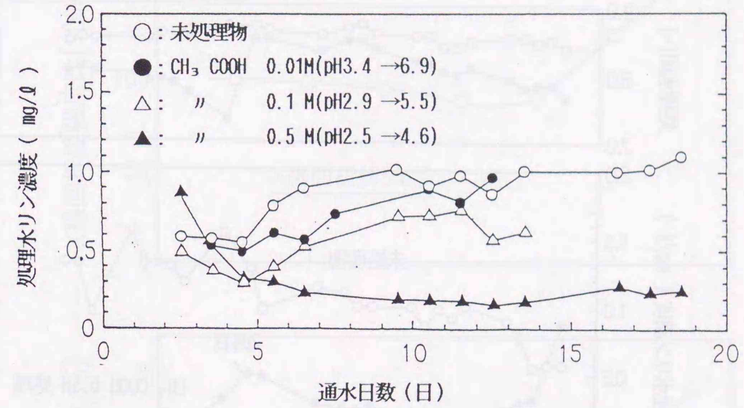


図０８－０５　酢酸洗浄法による賦活効果の比較実験

通水条件　原水リン濃度：　2mg/ℓ　　pH　　：8.6 ～9.0(-)
Ca^{2+}　：85 〃　　SV　　：2 h^{-}
Mg^{2+}　：50 〃　　脱リン剤：9ケ月使用物
SO_4^{2-}　：200 〃　　(PR-6)
総アルカリ度：100 〃

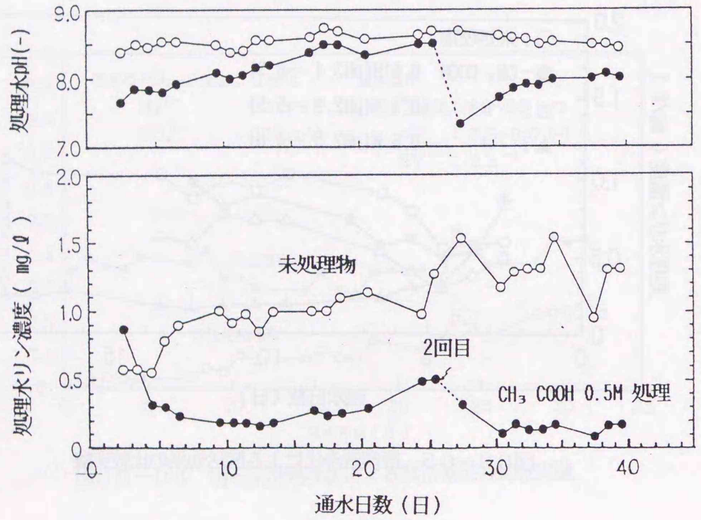


図０８－０６　酢酸洗浄法による賦活効果の持続性

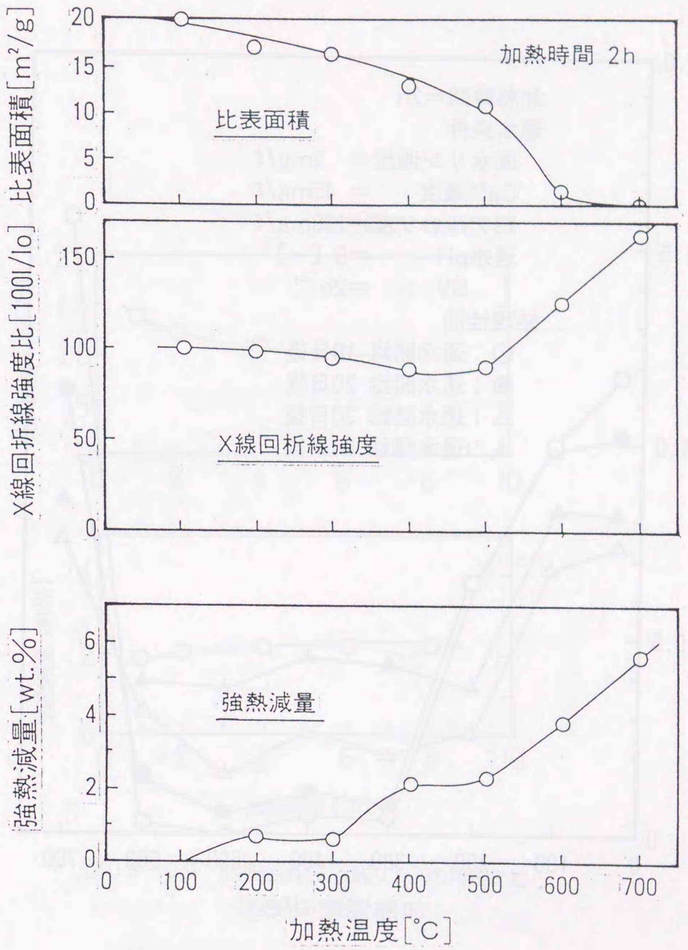


図０８－０７　加熱処理による脱リン剤の物性変化

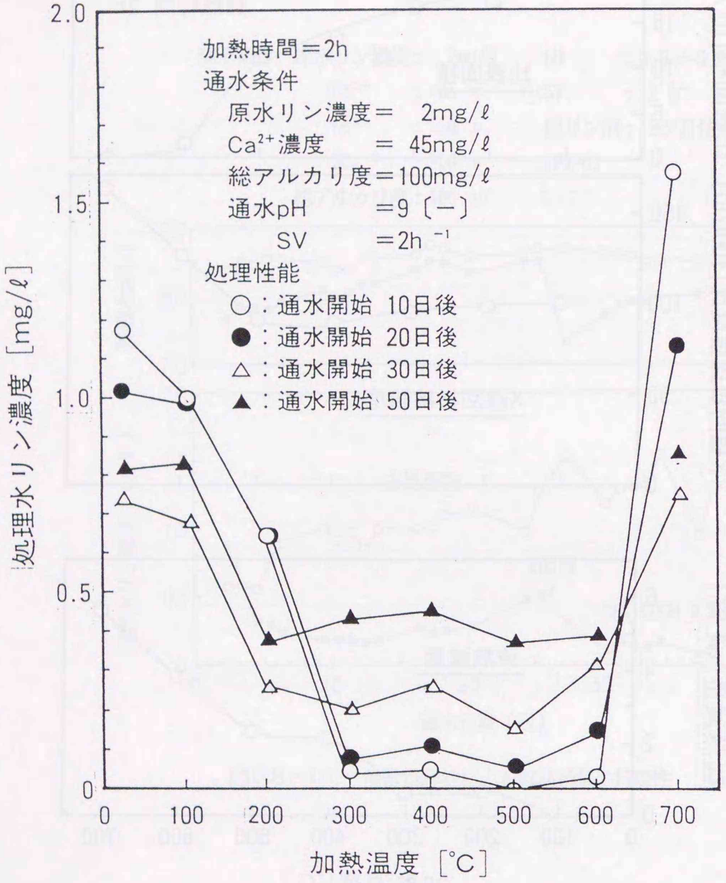


図０８－０８　加熱処理による脱リン剤の賦活効果と性能の持続性

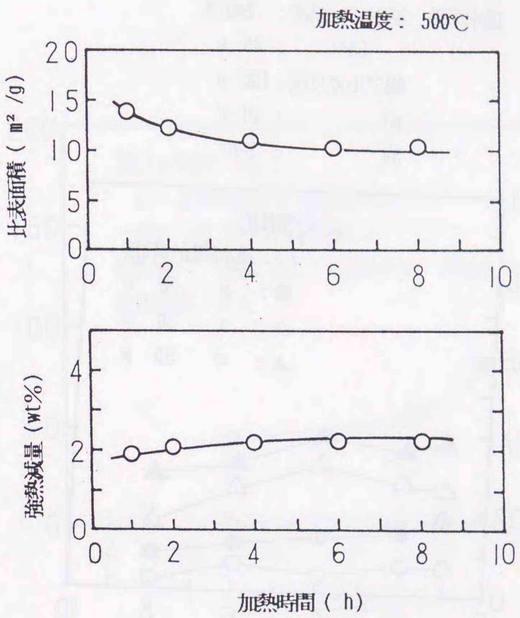


図０８－０９　加熱処理による脱リン剤の物性変化
－加熱時間の影響－

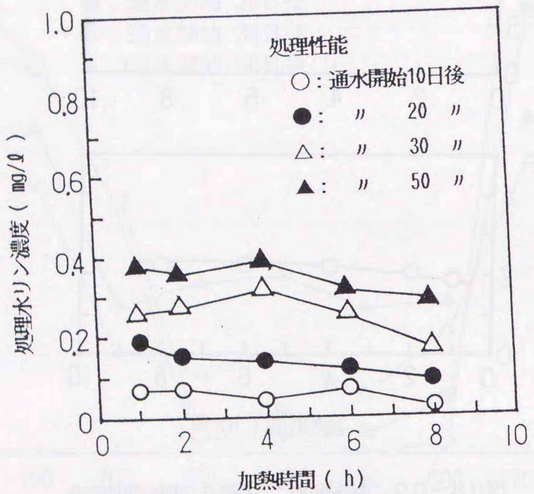


図０８－１０　加熱処理による脱リン剤の賦活効果と性能の持続性－加熱時間の影響－

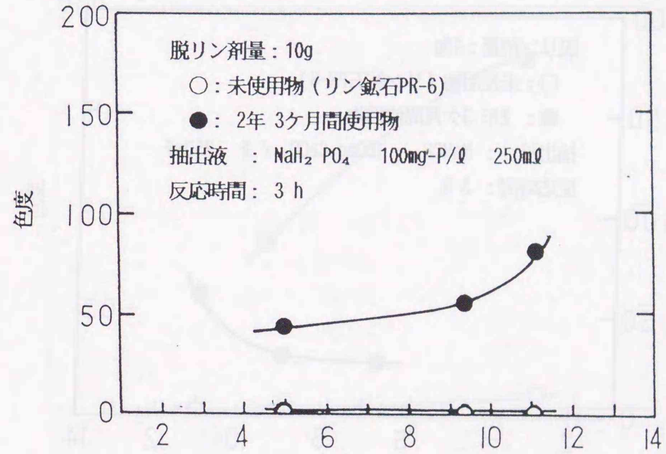


図０８－１１　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（１）
－抽出液のpHの影響－

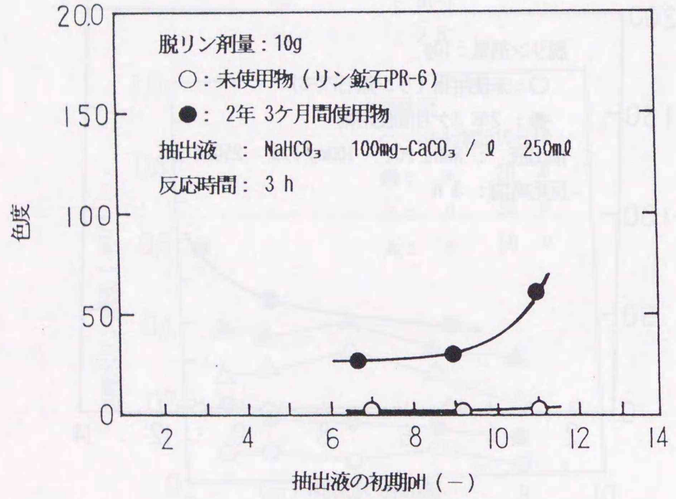


図０８－１２ 脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（２）
－抽出液のpHの影響－

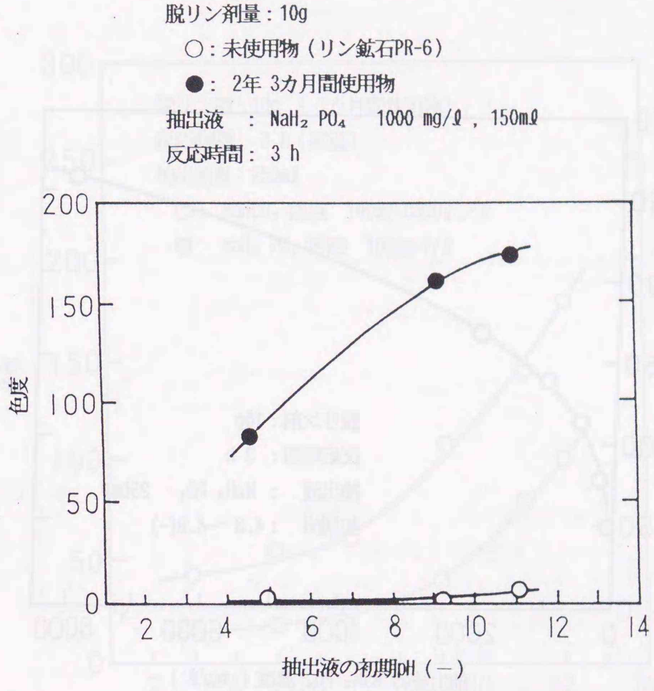


図０８－１３ 脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（３）
－抽出液のpHの影響－

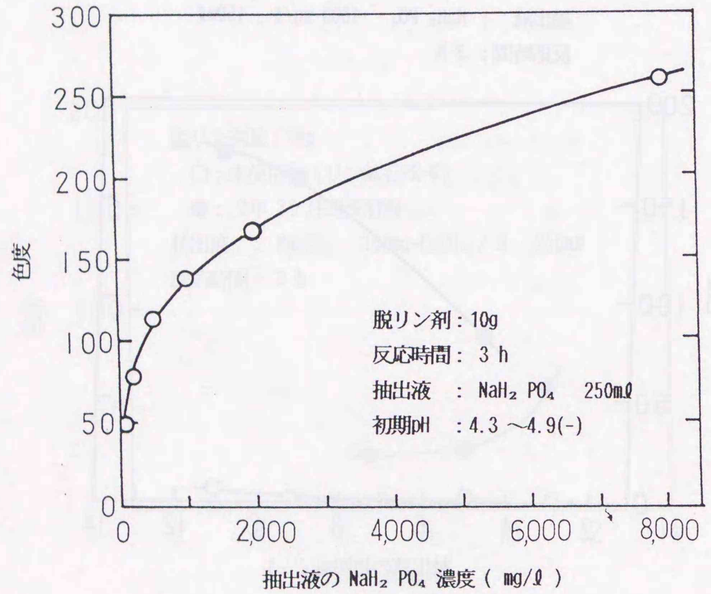


図０８－１４　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（４）
－抽出液の濃度の影響－

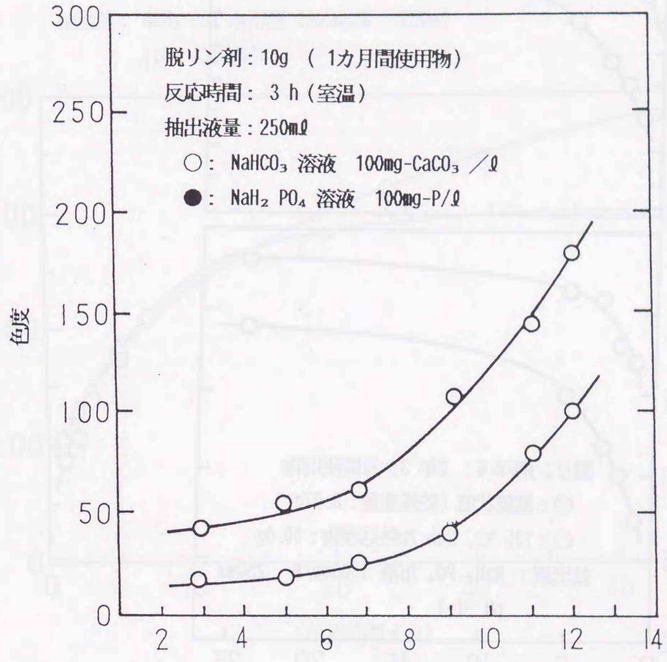


図０８－１５　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（５）
－ NaHCO₃ 抽出液と NaH₂ PO₄ 抽出液の比較－

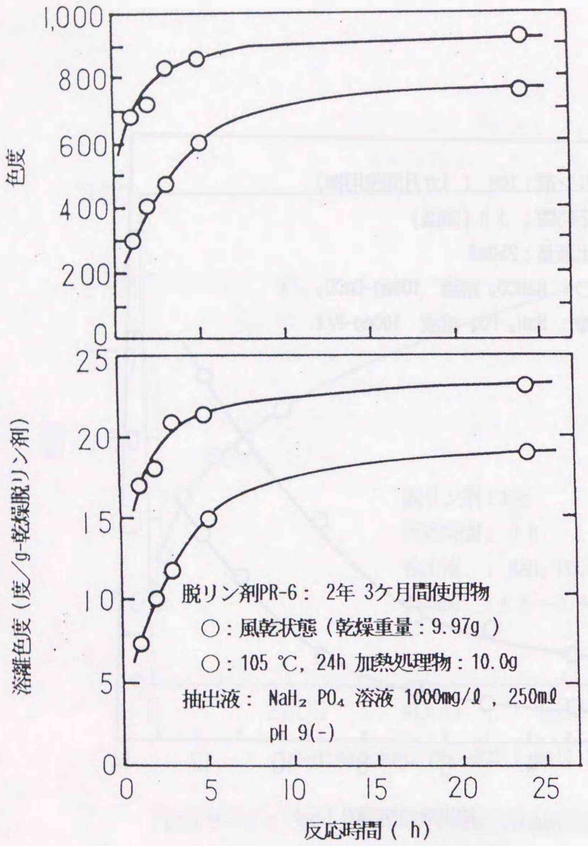


図０８－１６　脱リン剤からの抽出実験結果（６）
－脱リン剤の加熱処理の影響－

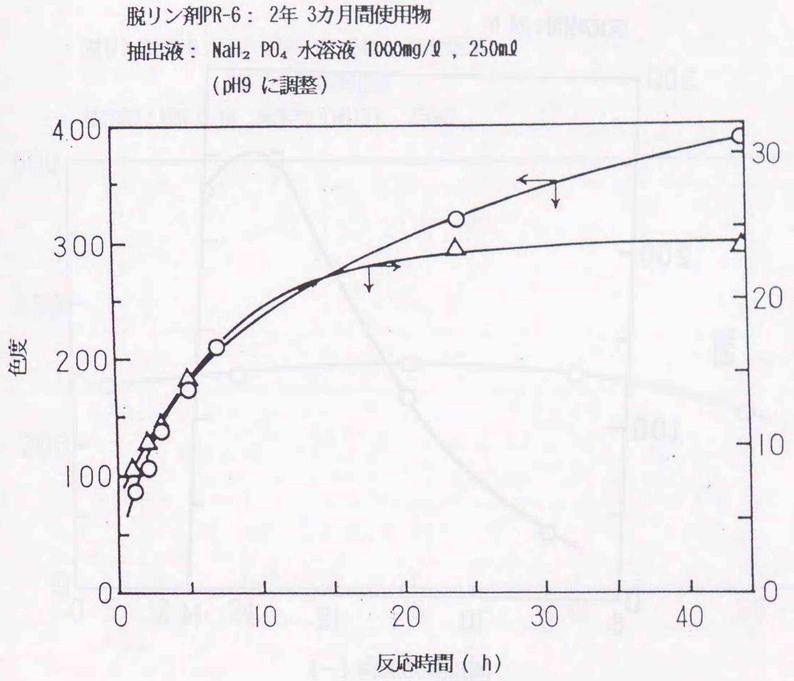


図０８－１７　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（７）
－反応時間の影響－

脱リン剤PR-6：10g （105 ℃, 24h 加熱処理）
2年 3カ月間使用物
抽出液：KOH 水溶液, 250mℓ
（pH 9, 11, 13に調整）
反応時間：24 h

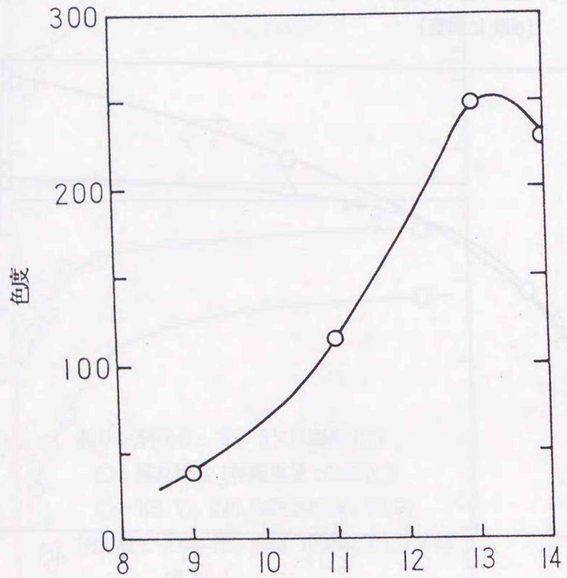


図０８－１８　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（８）

脱リン剤PR-6：10g （105 ℃, 24h , 加熱処理）
2年 3カ月間使用物
抽出液：KOH 0.1M 水溶液（pH13）, 250mℓ

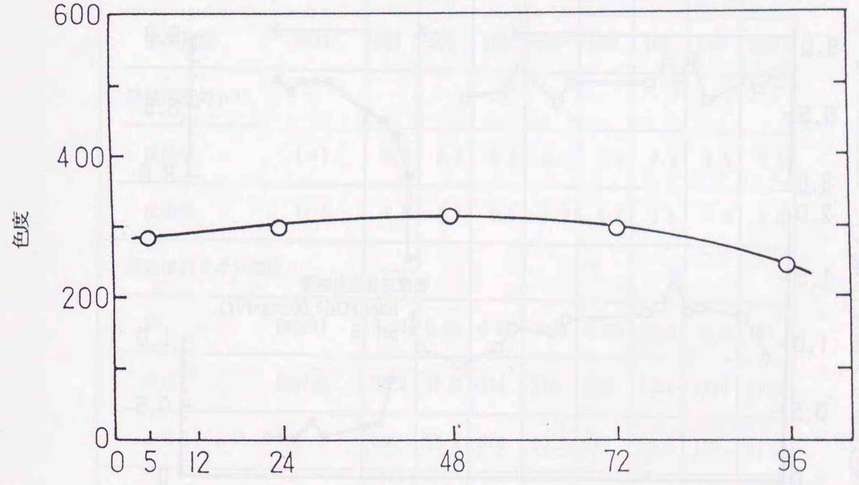


図０８－１９　脱リン剤からの色度成分の抽出実験結果（９）
－反応時間の影響－

脱リン剤：E処理場で3年間使用物
通水条件
原水リン濃度：　2 mg/ℓ　　pH　：9[－]
Ca^{2+}濃度：60～70 mg/ℓ(Run1,3)　sV　：2 h^{-1}
80～90 mg/ℓ(RUN2)　水温：20℃
総アルカリ度：100 mg/ℓ

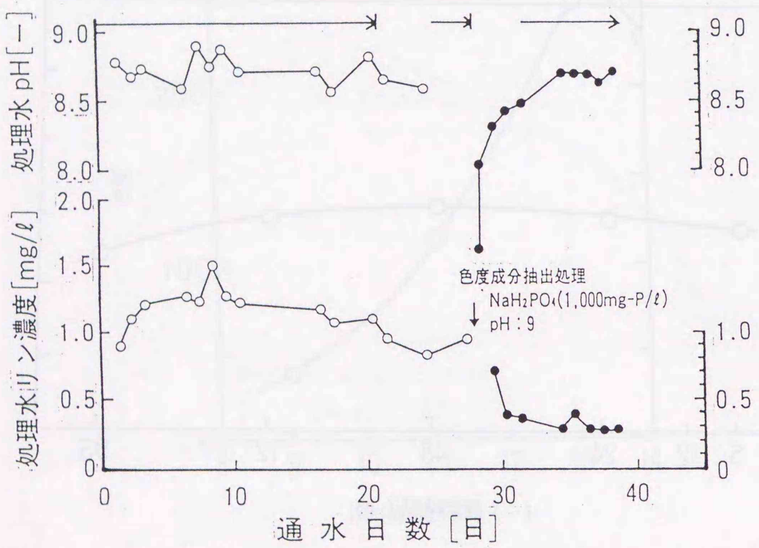


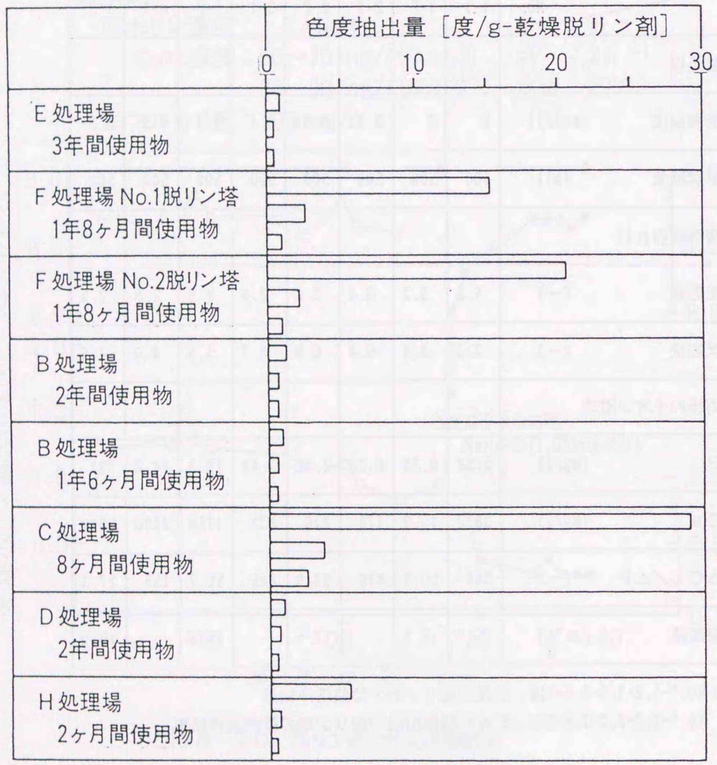
図０８－２０　脱リン剤の性能試験結果
－色度成分の抽出による賦活効果－

表０８－０１　酢酸洗浄法による賦活処理

No.		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
酢酸処理									
酢酸濃度	(mol/l)	0	0	0.01	0.01	0.1	0.1	0.5	0.5
酢酸液量	(ml)	500	500	500	500	500	500	500	500
酢酸溶液のｐH									
反応前	(－)	5.2	5.2	3.4	3.4	2.9	2.9	2.5	2.5
反応後	(－)	7.3	8.4	6.8	6.9	4.7	5.5	4.0	4.6
反応後のイオン濃度									
Ｐ	(mg/l)	0.04	0.25	0.20	2.30	3.40	29.3	14.8	191
Ｃａ	(mg/l)	38.2	15.0	174	216	832	1750	2300	5210
ΔＣａ／ΔＰ	(－)	888	59.8	870	93.9	245	59.7	155	27.3
比表面積	(m^2/g)	15.1	17.1		17.5		16.8		16.9

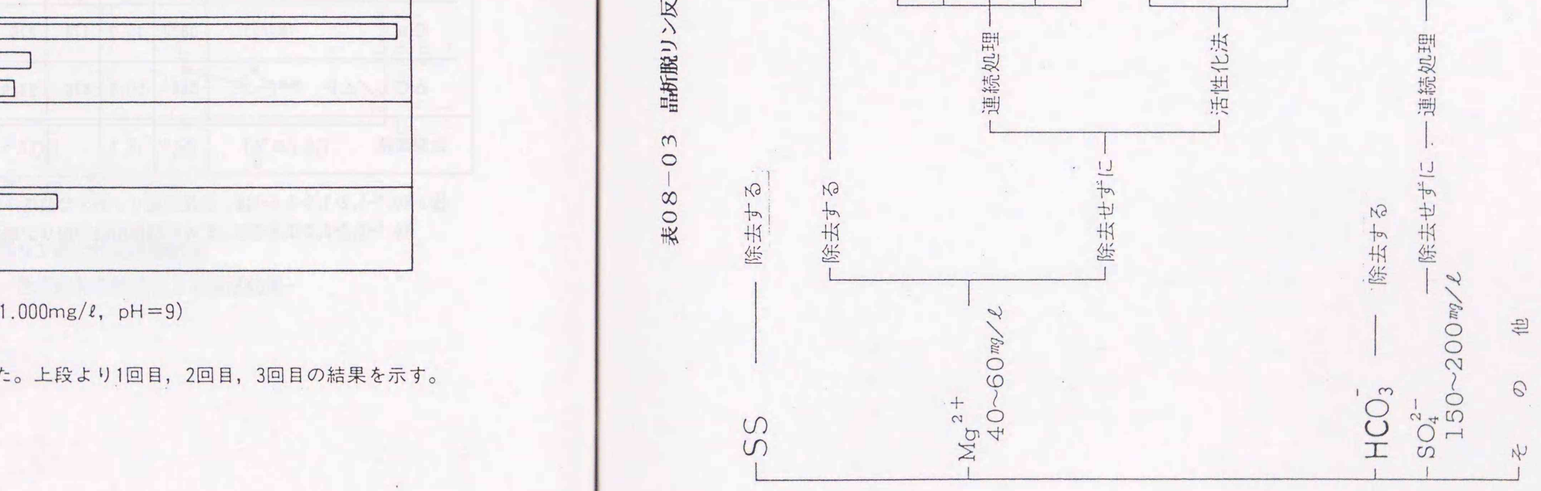
注）No.1-1,2-1,3-1,4-1は，未使用脱リン剤の酢酸洗浄結果
No.1-2,2-2,3-2,4-2は，９カ月間使用後の脱リン剤の酢酸洗浄結果

表０８－０２　脱リン剤からの色度成分の抽出量



注）抽出液：NaH_2PO_4水溶液（P＝1.000mg/ℓ，pH＝9）
反応液：24h
抽出操作を3回繰り返し実施した。上段より1回目，2回目，3回目の結果を示す。

表０８－０３　晶析脱リン反応の阻害要因と高除去率を達成するための対応策



第9章　人工脱リン剤の開発

第９章　人工脱リン剤の開発

１．概説

種晶を用いる晶析反応では，種晶の物理化学的性質の違いによって晶析速度が大きく変わってくる。したがって，リン酸カルシウムの晶析反応を利用したリンの除去技術を確立するうえで，種晶の選定は極めて重要である。

従来，晶析脱リン塔に充填する脱リン剤（種晶）としては，リン鉱石を所定の粒度に調整して用いてきた[1,2,3]。また，骨炭も脱リン剤として有効であることが知られている[4,5,6]。これらの天然資源を脱リン剤として用いる場合は，成因の違いによって化学組成や物性が異なるため脱リン性能にも大きな差が認められる[1,3]。したがって，脱リン性能の良い脱リン剤を安定して確保するためには，性能の良い人工脱リン剤の開発が望まれる。

本章では，第３章の種晶の物性とリン除去効果についての検討結果から得られた知見をもとに，人工脱リン剤の開発について検討した。

２．脱リン剤の調整方法に関する考え方

従来，脱リン剤として使用しているリン鉱石の主成分はヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ である。第３章での種晶（脱リン剤）の物理化学的性質とリン除去性能についての検討結果から．脱リン性能の優れたリン鉱石は，ヒドロキシアパタイトの結晶化度が比較的低く，かつ比表面積が大きいという特徴があることを明らかにした。

晶析脱リン反応は，基本的には表面反応と考えられる。したがって，比表面積の大きい多孔質粒状担体の表面に，結晶化度の低いリン酸カルシウムの結晶を担持させることによって，脱リン性能の良い脱リン剤を調製できるのではないかと考えた。脱リン剤の調整方法に関する基本的概念図を図09-01 に示す。

図09-01

粒状担体表面へのリン酸カルシウムの結晶の担持は，最初にリン酸イオンを含浸法で担持させ，続いてアルカリ性の条件でカルシウムイオンと反応させる方法によって可能であると考えた。

３．サンゴ化石表面へのリン酸カルシウムの晶析

人工脱リン剤を調製する場合，母材には，リンに対する吸着能を持った多孔質粒状体が望ましいと考えた。このような母材として，従来からリンの吸着剤として知られている活性アルミナと，重金属イオンの吸着除去性能が大きいことが知られており国産資源として今後の有効利用が期待されているサンゴ化石を選定し，晶析脱リン法の脱リン剤として使用しているリン鉱石の場合と，リンの吸着性能を比較した[7,8]。

本節では，特に，サンゴ化石のリンの吸着現象について検討し，その反応機構について考察した。

１）実験方法

ａ．リンの吸着実験

内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに脱リン剤150ml を充填し，リン濃度20mg/l，総アルカリ度約100 mg/l，pH 7に調製した合成水を300ml/h （LV：42.5cm/h）で通水し，処理水のリン濃度を測定した。実験方法の概要を図09-02 に示す。

図09-02

脱リン剤には，晶析脱リン法の種晶に使用しているヨルダン産リン鉱石PR-6と，水沢化学工業（株）製活性アルミナ：Neobead D-3 ならびに沖縄産のサンゴ化石を用いた。用いた脱リン剤の物性を表09-01 に示す。

表09-01

ｂ．晶析脱リン実験

内径30mm，長さ500mm のアクリル製カラムに脱リン剤150ml を充填し，リン濃度 2mg/l，総アルカリ度約100 mg/lに調製した合成水を300ml/h （LV：42.5cm/h）で通水した。なお，カラム入口で，塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をリン含有水に連続注入して，カルシウムイオン濃度を約45mg/l，pHを8.8 ～9.0 となるように調製した。また，水道水に塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液ならびに次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加えて，カルシウムイオン濃度を約45mg/l，残留塩素濃度を 2～ 5mg/l，pH8.5 に調整した合成水を用いて，2 ～3 日に1 度の頻度で，脱リン剤の充填層の洗浄を行った。脱リン剤の性能把握は，処理水のリン濃度の経時変化を測定することによって行った。

ｃ．分析方法

水質分析は，“工場排水試験方法 JIS K0102”に準じて行った。脱リン剤の比表面積は，マイクロメリティックス社製比表面積測定装置2200型をもちいて測定した。Ｘ線回折は理学電気（株）製Ｘ線回折装置 Geiger Flex を用いて行った。

２）実験結果と考察

ａ．リン除去特性

図09-03

カラム通水方式で行った脱リン性能の比較実験結果を図09-03 に示す。リン鉱石と活性アルミナの場合には，通水開始後 2日目までは，リンをほぼ完全に除去しているが通水を継続すると次第にリンの除去効果が低下した。リン鉱石の場合には通水開始後約40日間でほぼ平衡吸着状態に達している。活性アルミナの場合はリン鉱石の場合に比べてリン除去効果の持続期間が長くなっている。しかし，通水日数約60日後のリン除去率は約10%にまで低下している。

一方，サンゴ化石の場合には，通水開始直後の数日間はリン除去性能をほとんど示さないが，通水を継続するとリン除去性能を発揮し始める。そのリン除去性能は，通水開始後約30日間にわたって次第に上昇し，それ以後は40～50%の除去率でほぼ安定している。

図09-04

脱リン性能の比較実験における通水開始後30～60日間の処理水のリン濃度，カルシウムイオン濃度，それにpHの測定値の平均値を図09-04 に示す。リン鉱石の場合の処理水水質は原水とほとんど変わらない水質となっている。活性アルミナの場合の処理水水質は，リン濃度が原水に比べて14%低下しているが，カルシウムイオン濃度とpHについては顕著な差は認められない。一方，サンゴ化石の場合の処理水水質は，リン濃度が44%低下している。また，原水にはカルシウムイオンをほとんど含まないが，処理水のカルシウムイオン濃度は6.8mg/l にまで増加している。さらに，処理水のpHは8.2 を示し，原水のpHよりも高くなっている。図09-03 と図09-04 の結果から判断すると，サンゴ化石のリン除去性能はリン鉱石や活性アルミナの場合とは明らかに異なっており単なる吸着現象ではないと考えられる。

脱リン性能の比較実験は60日間にわたって連続して行い，その間，脱リン剤の充填層の洗浄操作は一度も行わなかった。60日後に脱リン剤の充填層を上向流で洗浄したところ，サンゴ化石の充填層の上部が固着していることが明らかになった。その際の充填層の状況観察結果を

図09-05

図09-05 に示す。固着物の大きさは直径10～30mm程度であった。なお，このような現象はリン鉱石や活性アルミナの場合には観察されなかった。

表09-02

60日間使用後のサンゴ化石のリンとカルシウムの含有量ならびに比表面積の測定結果を表09-02 に示す。リンの含有量は，未使用物の場合は0.4mg/g であったが，使用後は，未固着物で9.2mg/g,固着物では17.2mg/gの値となっている。未固着物に比べて固着物のリン含有量が大きくなっていることと，固着物が充填層の上部で発生していたことから考えると，充填層の下部に比べて上部でのリン除去効果が大きかったと判断できる。

カルシウムの含有量は使用前後ではとんど差が認められなかった。しかし，比表面積は，使用前が0.5m² /g以下であるのに対し，使用後は，未固着物で3.8m² /g，固着物では6.0m² /gと大きくなっている。比表面積の増加の傾向は，リン含有量の増加の傾向と一致している。すなわち，リンを除去した量に比例してサンゴ化石の比表面積が増加していく傾向が認められた。

図09-06

サンゴ化石とリン鉱石ならびに脱リン性能の比較実験に使用して固着したサンゴ化石のＸ線回折図を図09-06 に比較して示す。サンゴ化石の化学成分は炭酸カルシウムで，アラゴナイトとカルサイトを含んでいる。一方，リン鉱石の主成分はヒドロキシアパタイトである。脱リン性能の比較実験に使用して固着したサンゴ化石と使用前のサンゴ化石のＸ線回折図を比較すると，ヒドロキシアパタイトの最強線を示す $2\theta = 32°$ （d ＝2.791 Ａ）の回折線が使用前に比べて増加している。

ｂ．サンゴ化石のリン除去反応機構

サンゴ化石の主成分は炭酸カルシウムであり，(9-1)式に示す溶解反応が起こることが考えられる。

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad \cdots(9\text{-}1)$$

すなわち，サンゴ化石からCa^{2+}やOH^-，それにHCO_3^-が溶離し，水中のカルシウムイオン濃度が増加するとともにpHも高くなる。原水中にはリンが20mg/l含まれているので，カルシウムイオン濃度とpHがある値以上となると(9-2)式に示すヒドロキシアパタイトの析出反応が促進される。

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O \quad \cdots(9\text{-}2)$$

この際に，充填しているサンゴ化石すなわち炭酸カルシウムが核となって，その表面にヒドロキシアパタイトが析出してきたのではないかと考えられる。これらの反応機構を模式的に図09-07 に示す。図09-07 に示したように，サンゴ化石の粒子表面にヒドロキシアパタイトが析出した場合，析出したヒドロキシアパタイトが一種のバインダとなって，サンゴ化石粒子間の固着現象が起こると考えると，サンゴ化石を充填して行った脱リン性能の比較実験で発生した多くの現象が説明できる。すなわち，サンゴ化石のリン除去反応は一種の晶析反応と判断できる。

図09-07

ｃ．リンを捕捉したサンゴ化石の晶析脱リン性能

サンゴ化石のリン除去反応機構で考察したように，サンゴ化石の表面にヒドロキシアパタイトが析出したと考えると，脱リン性能の比較実験に使用したサンゴ化石は晶析脱リン剤としての性能を発揮すると考えられる。60日間使用後のサンゴ化石を充填して行った晶析脱リン実験結果を図09-08 に示す。図09-08 には，リンを捕捉していないサンゴ化石を用いた場合の結果と，リンを吸着した活性アルミナを用いた場合の結果も合わせて示した。

図09-08

リンを捕捉していないサンゴ化石は晶析脱リン性能をほとんど示さないが，リンを捕捉したサンゴ化石は晶析脱リン剤としての性能を発揮することが明らかになった。一方，リンを吸着した活性アルミナの場合には晶析脱リン性能をほとんど示さないことが判明した。したがって，リンの除去反応に伴って晶析脱リン剤としての性能を発揮する現象は，サンゴ化石に特有な現象であり，(9-1)式に示したサンゴ化石の溶解反応に伴って進行したサンゴ化石表面へのヒドロキシアパタイトの晶析反応に起因していると判断できる。

４．人工脱リン剤の調製条件の検討

本節では，晶析脱リン塔に充填する脱リン剤の開発を目的として，人工脱リン剤の調製条件の検討を行った。調整方法は，粒状担体にリン酸イオンを含浸担持処理し，続いて水酸化カルシウム水溶液で処理する方法を試みた[3)]。

１）実験方法

ａ．脱リン剤の調製法

(1) 担体

担体には，活性炭とサンゴ化石ならびにクリノプチロライト系天然ゼオライトを用いた。用いた担体の物性を表09-03 に示す。各担体は，粒径を0.5 ～1.0mm に調整して用いた。

表09-03

(2) 担体の活性化処理

①担体の前処理工程

担体200ml をメスシリンダで採取し，秤量した後，1000mlの三角フラスコに入れ，500ml の水道水で 5回，デカンテーション法で水洗した。

②リン酸含浸処理工程

所定の濃度とpHに調整したリン酸一ナトリウム：$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ の水溶液 500ml中に，水洗した担体200ml を浸漬した。一昼夜静置した後，デカンテーション法で担体とリン酸溶液を分離した。

また，リン酸一ナトリウムの水溶液に塩酸と水酸化ナトリウムの水溶液を添加してpH調整を行った。

③アルカリ処理工程

所定の濃度に調整した水酸化カルシウムの水溶液（スラリー状態）500ml を，リン酸含浸処理後の担体の入った三角フラスコに加え，室温で 3日間静置した。 3日後に，水酸化カルシウムの溶液をデカンテーション法で分離した。

④水洗処理工程

アルカリ処理後の担体を，500ml の水道水で 5回，デカンテーション法で水洗した。水洗操作は，各回毎に 1時間浸漬して行った。

なお，上記①～④の処理を，以後担体の“活性化処理”と定義する。

脱リン剤の調製条件と結果をまとめて表09-04 に示す。

表09-04

ｂ．脱リン剤の性能測定

３．１）ｂ．と同様な方法で晶析脱リン実験を行い，調製した脱リン剤の性能を測定した。

ｃ．分析方法

３．１）ｃ．と同様な方法で行った。

２）実験結果と考察

ａ．担体の影響

各担体を用いて実施した脱リン剤の調製条件を表09-04に示す。

図09-09

活性炭を担体に用いて調製した脱リン剤の性能試験結果を，未処理の活性炭の性能と比較して図09-09 に示す。図09-09 の結果から，未処理の活性炭は脱リン性能をほとんど示さないが，リン酸含浸処理後アルカリ処理を行った活性炭（S-22）は，約35%程度のリン除去率を示した。しかし，リンの除去能力は不十分である。

図09-10

サンゴ化石を担体とした場合のカラム通水結果を図09-10 に示す。未処理のサンゴ化石の場合は，通水開始後10日間までは85～60%のリンの除去率を示した。しかし，その後は除去性能が急激に低下して，11日以後はほとんど除去性能を示さなくなった。一方，活性化処理を行ったサンゴ化石(S-16)は，通水開始後 3日目まではほとんどリンの除去性能を示さなかった。しかし， 4日目以後は除去性能が次第に高まり，13日目以後は除去率65%以上の安定した除去性能が持続した。

図09-11

天然ゼオライトを担体とした場合の通水結果を図09-11に示す。図09-11 には，リン酸含浸処理を行わないで水酸化カルシウムで処理した場合と， 2カ月間以上連続通水して安定した処理性能を示すようになったヨルダン産リン鉱石PR-6を用いた場合の結果も合わせて示した。活性化処理を行わない天然ゼオライトは，活性炭の場合と同様に，脱リン性能をほとんど示さない。活性化処理を行った天然ゼオライト(S-20)は，通水開始後 3日間は処理水のリン濃度が0.1mg/l となり，95%以上の除去率を示した。その後，15日目までは処理水のリン濃度が次第に増加した。15日目以後の処理水リン濃度は0.3 ～0.4 mg/lとなり，除去率80%以上の安定した処理性能を示した。この性能は，ヨルダン産リン鉱石PR-6の性能よりも優れている。一方，リン酸含浸処理を行わないで水酸化カルシウムで処理した天然ゼオライト(S-30)の場合は，通水開始後 4日目までの処理水のリン濃度が0.1mg/l 以下となっているが，その後は除去性能が次第に低下して，通水開始後15日目では40%程度の除去率となった。脱リン剤の調製条件のうち，リン酸含浸処理の重要性が確認された。

図09-09 と図09-10 および図09-11 の結果から，脱リン剤の調整に用いる担体の種類によって脱リン性能が異なってくることが分かる。これは，担体表面の化学組成や物性の違いによってリン酸カルシウムとの親和性が異なるためと考えられる。

b．リン担持量の影響

天然ゼオライトとサンゴ化石を担体に用いて調製した場合の，担体表面へのリンの担持量が脱リン性能におよぼす影響を調べた。結果を，リンの担持量とカラム通水実験における処理水リン濃度の関係として図09-12 に示す。図09-12 には，活性炭を担体に用いて調製した場合の結果も比較のために示している。サンゴ化石と天然ゼオライトのいずれの場合も，リンの担持量を多くすると処理水リン濃度が低くなっている。また，リンの担持量が同じときの処理水リン濃度は，天然ゼオライトを担体に用いた場合が最も低い値を示した。

図09-12

c．リン含浸処理におけるpHの影響

担体をリン酸一ナトリウム水溶液中に含浸させて，リン酸イオンを担持させる際の，操作時における水溶液のpHの影響を調べた。pH 4.3～8.9 の範囲の，異なるpH条件で調製した脱リン剤を用いて行った実験結果を図09-13に示す。また，通水開始後17日間の処理水リン濃度の平均値と，脱リン剤調製時のpHの関係を図09-14 に示した。pHを 4.3にした場合と，8.9 にした場合に，安定した脱リン性能を示す脱リン剤が調製できた。一方，pHを5.5と6.5 として調製した脱リン剤は，通水開始後 6日目～12日目にかけて，処理水のリン濃度が高くなる現象がみられた。リン酸含浸担持処理工程における水溶液のpHが，脱リン剤の性能に影響することが明らかになった。この原因としては，①リン酸イオンの解離状態がpHによって異なるために担体表面へのリン酸イオンの担持効果に影響したこと，②アルカリ処理工程におけるリン酸イオンとカルシウムイオンの反応が，リン酸含浸処理工程の影響を受けたことなどが考えられる。

図09-13

図09-14

d．アルカリ処理条件の影響

リン酸イオンとカルシウムイオンが反応してヒドロキシアパタイトを生成する場合，理論上必要なカルシウムの量は重量比でリンの2.15倍である。このカルシウムを水酸化カルシウムとして供給する場合には，必要となる水酸化カルシウムの重量はリンの重量の3.98倍となる。リン酸イオンを担持させた後，水酸化カルシウム水溶液で処理する際の水酸化カルシウムの量の影響を調べた。リン酸処理工程で担持したリンの重量に対するアルカリ処理工程で使用した水酸化カルシウムの重量比と，カラム通水実験における処理水のリン濃度との関係を図09-15に示す。｛$Ca(OH)_2$ 重量／担持P 重量｝比（以後$Ca(OH)_2$/P比と略記する）が15の場合には，通水初期から安定した処理性能を示した。また，$Ca(OH)_2$ /P比が15より小さい場合には，通水初期の処理性能は悪いが通水を継続するとリンの除去性能が次第に良くなった。これは，結晶の成長現象による影響と考えられる。

図09-15

5．人工脱リン剤のリン除去性能

人工脱リン剤の脱リン性能の持続性について把握するために，カラム通水法により150 日間にわたる連続通水実験を行った。脱リン剤は，図09-12 に示した人工脱リン剤の性能で最も良い性能を示している脱リン剤，すなわち天然ゼオライトを母材に用いて調製したS-20を用いた。実験は，3. 1) b.と同様な方法で行った。処理水のリン濃度の推移を図09-16 に示す。処理水中のリン濃度は，150 日間の通水実験中，常時 0.3mg/l以下となっている[3)]。図09-16 の結果より，天然ゼオライトを母材に用いて調製した人工脱リン剤は，長期間にわたって安定した処理性能を示すことが確認できた。

図09-16

６．まとめ

脱リン性能の良い脱リン剤を安定して確保することを目的に，人工脱リン剤の開発について検討した。その結果，多孔質担体表面にリン酸イオンを担持させた後，水酸化カルシウムの水溶液で処理する方法によって，晶析脱リン剤を調製できることが確かめられた。

担体としては，サンゴ化石や天然ゼオライトが使用できること，特に天然ゼオライトを用いた場合に実用的に十分と思われる処理性能を示す脱リン剤を調製できることが明らかになった。

調製した脱リン剤の脱リン性能は，リン酸イオンの担持処理を行う際のリン酸ナトリウム水溶液のpHや，水酸化カルシウム水溶液での処理時の水酸化カルシウムの量によって影響されることも明らかになった。

また，調製した脱リン剤の脱リン性能は長期間にわたって持続することも，合成水を用いた150 日間の連続通水実験によって確かめた。

さらに，サンゴ化石がリンに対する特異な除去特性を示すことも明らかになった。サンゴ化石をリン含有水と接触処理すると，サンゴ化石がリンを捕捉し，この捕捉反応に伴ってサンゴ化石の比表面積が増加する現象を確認した。また，リンを捕捉したサンゴ化石をＸ線回折法で分析した結果，サンゴ化石の表面にヒドロキシアパタイトの結晶が析出していることが明らかになった。

また，リンを捕捉したサンゴ化石は，晶析脱リン剤としての性能を発揮し，その性能が長期間にわたって持続することを，合成水を用いた60日間にわたる連続通水実験によって確認した。

引用文献

１）上甲勲，小泉求，渡辺敦，安部脩：“晶析法による下水中のリン除去に関する研究（第２報）－固定層方式における処理条件の検討－”
下水道協会誌，18(200),1(1981) .

２）Joko,I.:“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method”
Wat.Sci.Tech.,17,p121,Amsterdam(1984) .

３）Joko,I.,Sawada,S.,Goto,C.,Toyokura,K.:“Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization Method : Preparation and Performance of Artificial Seed Materials” Industrial Crystallization 84 ,
Elsevier Science Publishers B.V.,p431(1984) .

４）上甲勲，沢田茂樹，金庭初美，大橋紀夫：“晶析法における下水中のリンの除去（第５報）”栗田総研資料 RR002-83 .

５）中川四郎，鈴木秀男：“骨炭を用いた２次処理水の晶析脱リン法に関する研究（Ⅰ）”下水道協会誌，20(231),19(1983).

６）中川四郎，鈴木秀男：“骨炭を用いた２次処理水の晶析脱リン法に関する研究（Ⅱ）”下水道協会誌，20(232),26(1983).

７）上甲勲，沢田繁樹，金庭初美：“サンゴ化石表面へのリン酸カルシウムの晶析”化学工学協会関西支部・中国地域化学工学懇話会・分離技術懇話会共催，晶析工学シンポジウム・広島，ｐ125(1984) .

８）上甲勲，沢田繁樹，金庭初美：“サンゴ礁石灰岩を種晶に用いた晶析法によるリン除去”水環境学会誌，投稿中（1992年 6月受理， 8月号掲載予定）.

晶析脱リン法

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O$$

種晶

$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ --- リン鉱石

晶析脱リン剤の調製

天然ゼオライト
石　灰　石
} → 母材 ← $Ca_5(OH)(PO_4)_3$

図０９－０１　脱リン剤の調製法に関する基本的概念図

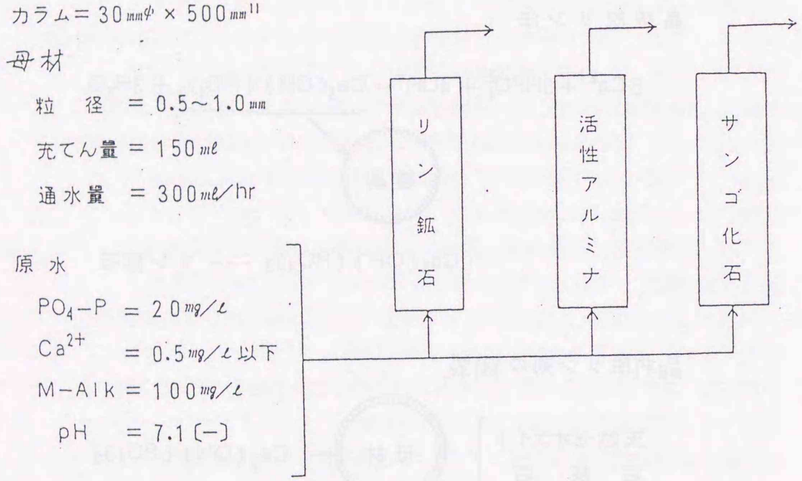


図０９－０２　各種脱リン剤によるリンの吸着実験方法

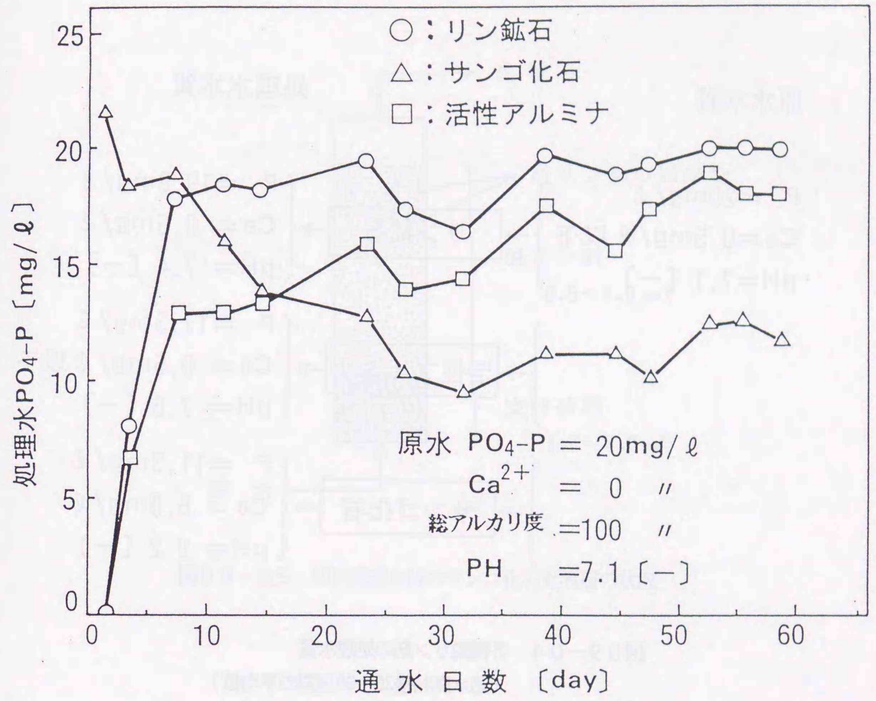


図０９－０３　各種脱リン剤の脱リン性能の比較実験結果

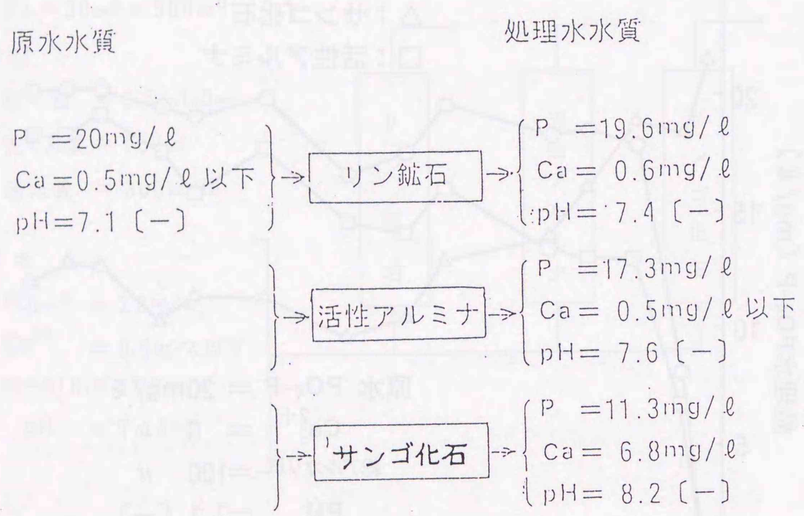


図０９－０４　各種脱リン剤の処理水質
（通水開始後30～60日間の平均値）

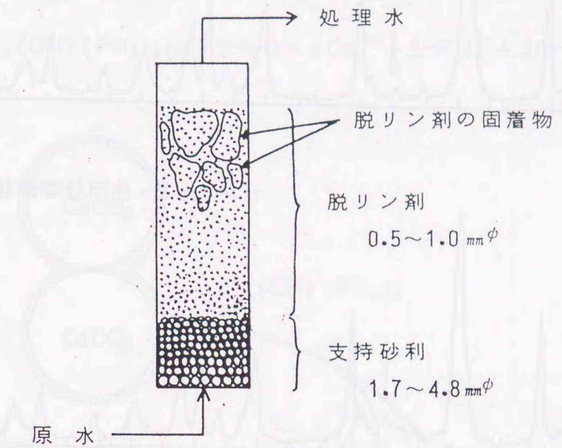


図０９－０５　60日間通水後のサンゴ化石充填層の状況

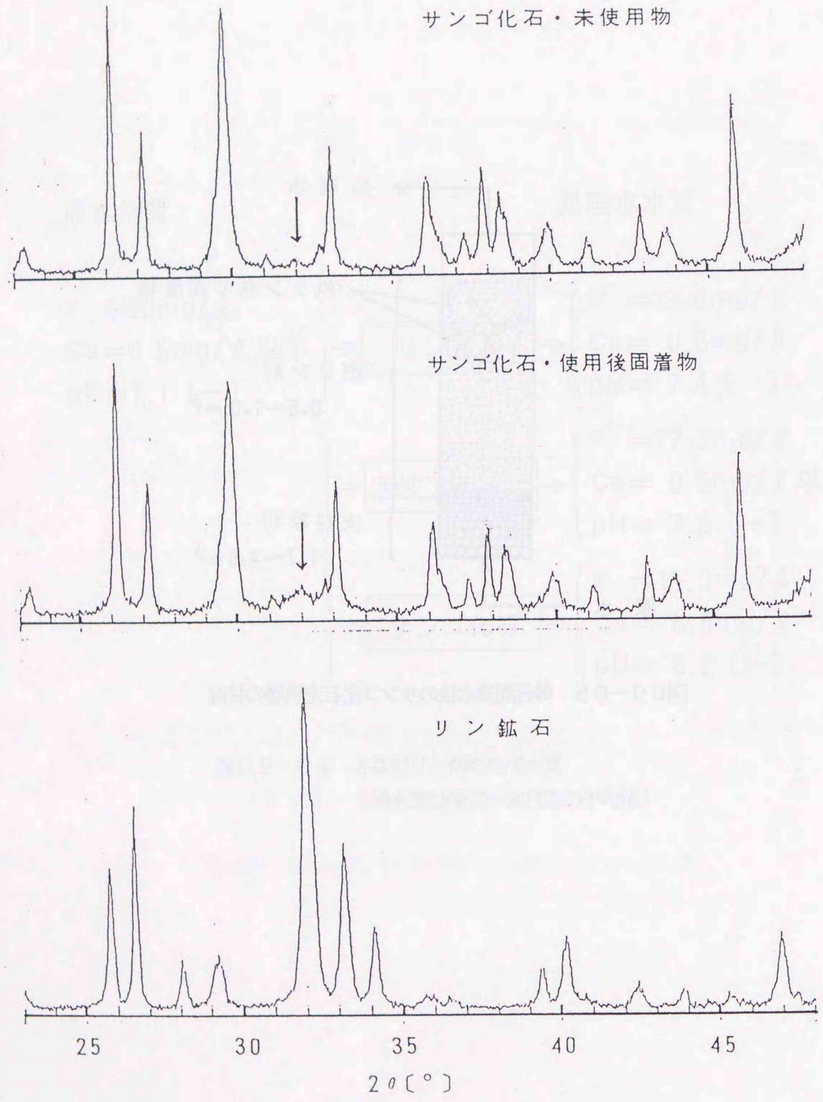


図09－06　サンゴ化石とリン鉱石のX線回折図

$$CaCO_3(s) + H_2O = Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad -----(1)$$

$$Ca_5(OH)(PO_4)_3(s) + 3H_2O = 5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \quad ---(2)$$

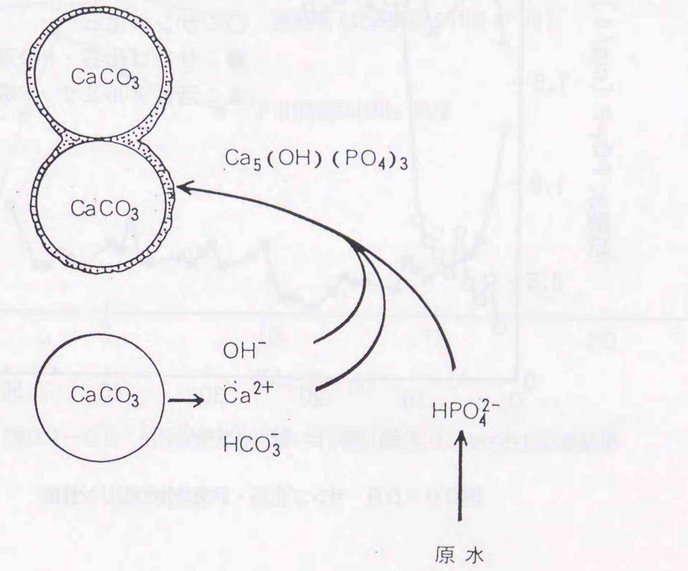


図09－07　サンゴ化石表面への$Ca_5(OH)(PO_4)_3$の析出反応機構

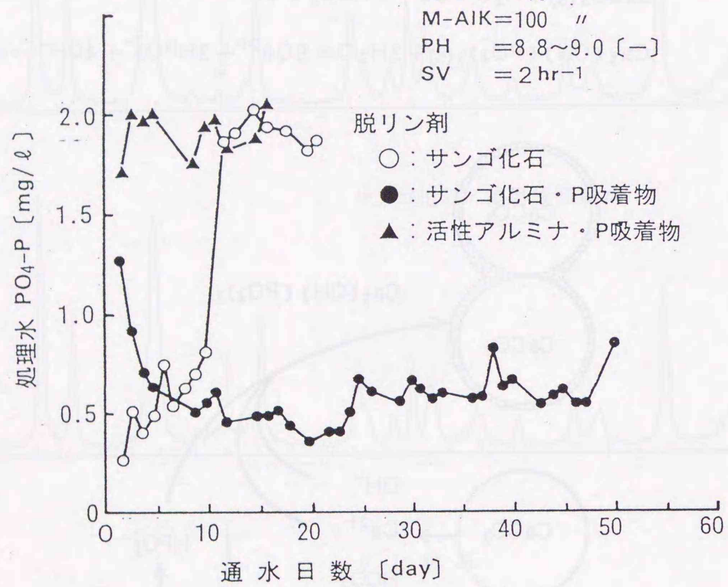


図０９－０８　サンゴ化石・P吸着物の脱リン性能

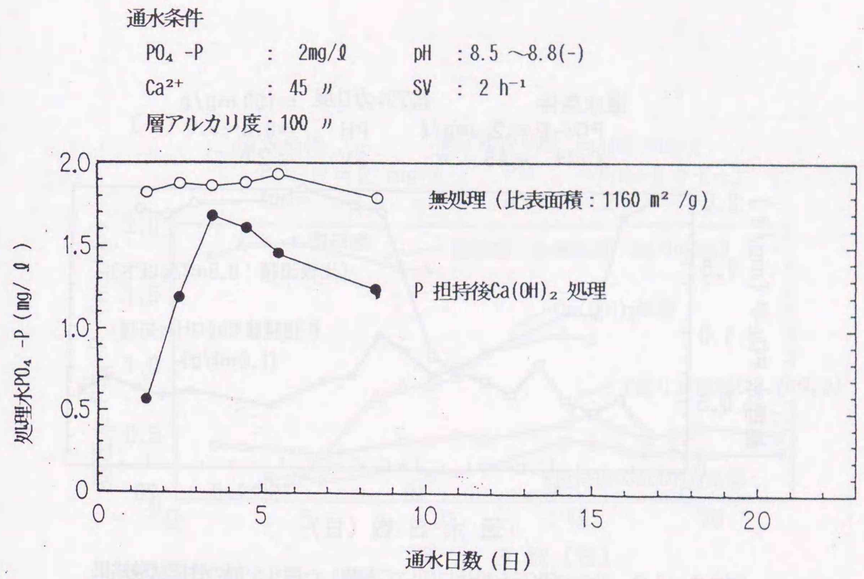


図０９－０９　活性炭を担体に用いて調製した脱リン剤の性能試験結果

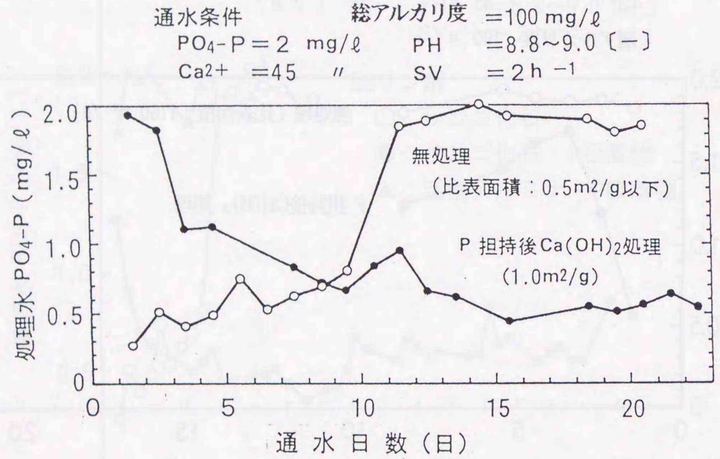


図０９－１０　サンゴ化石を担体に用いて調製した脱リン剤の性能試験結果

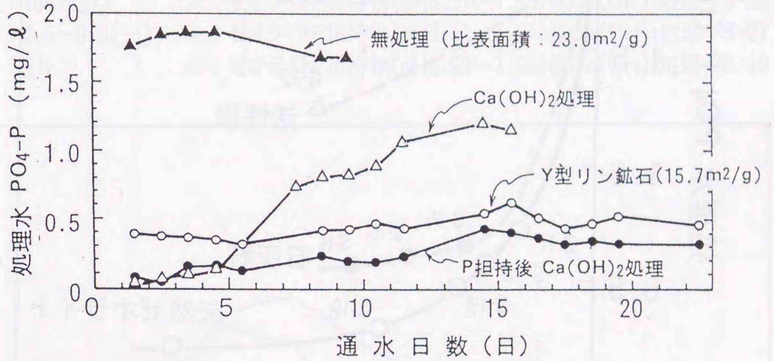


図０９－１１　天然ゼオライトを担体に用いて調製した脱リン剤の性能試験結果

図09-12

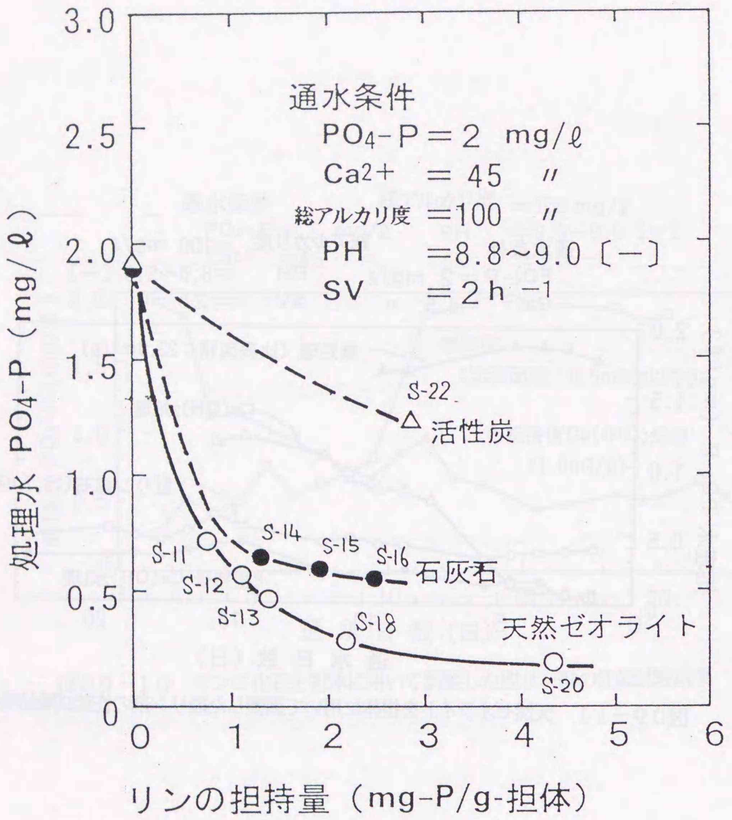


図０９－１２　担体表面へのリンの担持量と晶析脱リン性能の関係

図09-13

通水条件
原水リン濃度： 2 mg/ℓ
Ca^{2+}濃度：45 mg/ℓ
総アルカリ度：100 mg/ℓ
通水pH ：8.5～9.8[－]
SV ：2h⁻¹

○：ヨルダン産リン鉱石
●：ゼオライトP担持特(pH4.34～4.47)後$Ca(OH)_2$処理…S-20
△：ゼオライトP担持物(pH5.51～4.93)後$Ca(OH)_2$処理…S-26
▲：ゼオライトP担持物(pH6.51～6.44)後$Ca(OH)_2$処理…S-27
◇：ゼオライトP担持物(pH8.93～7.75)後$Ca(OH)_2$処理…S-28

図０９－１３　天然ゼオライトを担体に用いて調製した脱リン剤の性能試験結果
－調製時のpHの影響－

通水条件　原水リン濃度：　2mg/ℓ
　　Ca^{2+}濃度：　45　〃
　　総アルカリ度：100　〃
　　pH　　：8.5 ～8.8(-)
　　SV　　：　2 h^{-1}

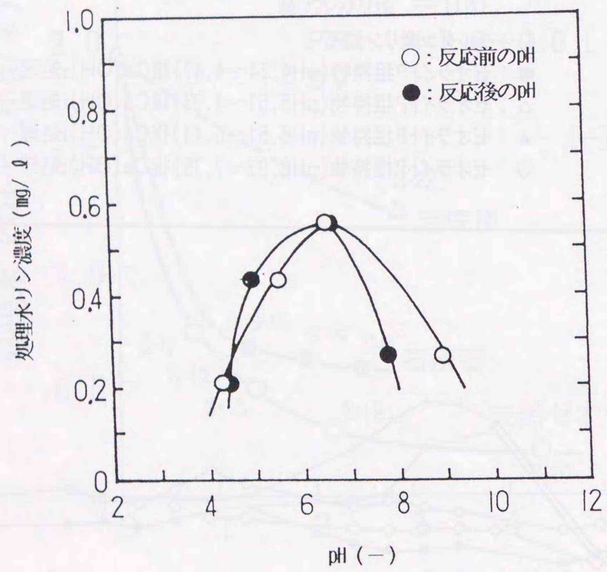


図０９－１４　脱リン剤調製時のpHの影響

担体：天然ゼオライト（P担持量：4.4mg-P/g-担体）
通水条件　原水リン濃度：　2mg/ℓ
　　Ca^{2+}濃度：　45　〃
　　総アルカリド：100　〃
　　pH　　：8.5 ～8.8(-)
　　SV　　：　2 h^{-1}

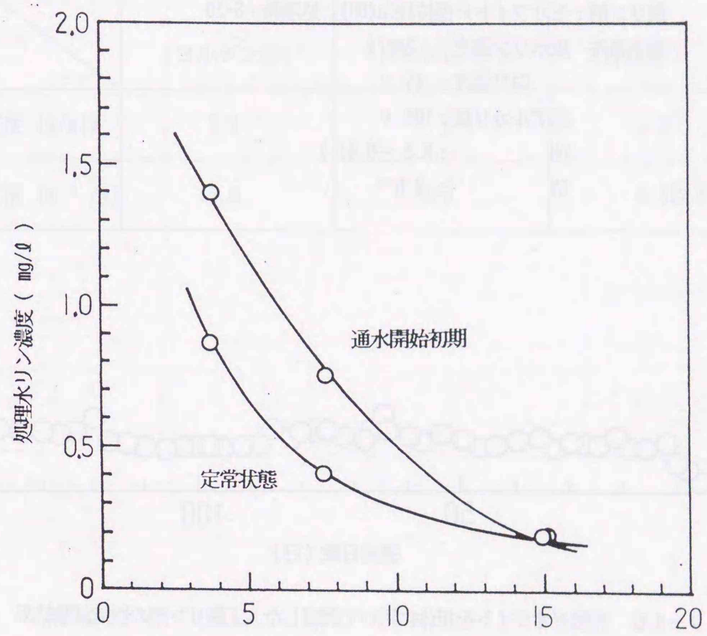


図０９－１５　脱リン剤調製時の“$Ca(OH)_2$／担持-P”質量比と
晶析脱リン性能の関係

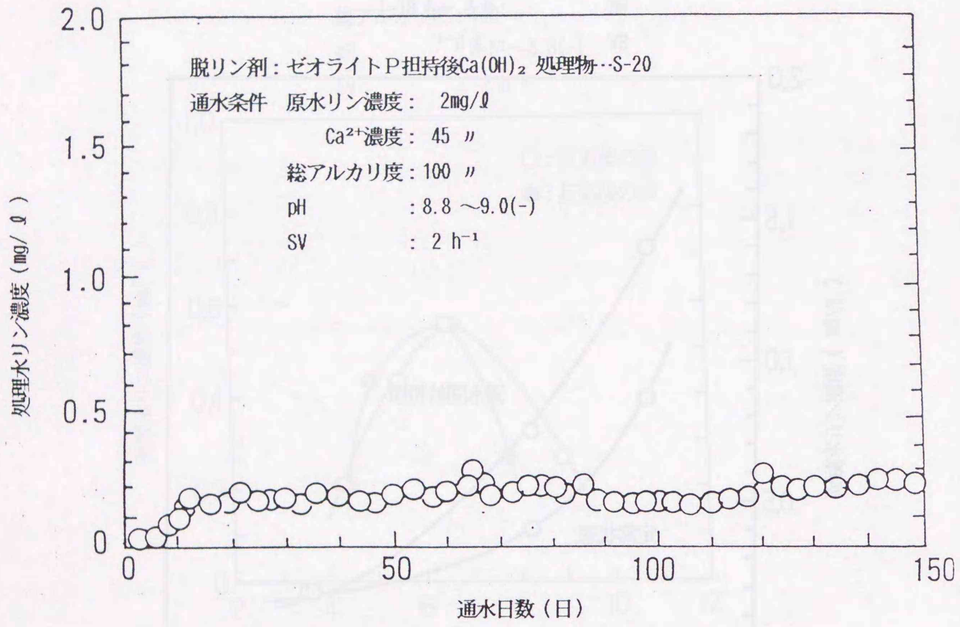


図０９－１６　天然ゼオライトを担体に用いて調製した人工脱リン剤の性能試験結果

表０９－０１　脱リン剤の物性

種類	リン鉱石（ヨルダン産）	活性アルミナ（Neobead D-3）	サンゴ化石（沖縄産）
充填密度（g/ml）	1.4	0.9	1.3
比表面積（m²/g）	15.6	328	0.5以下

表０９－０２　サンゴ化石の分析結果

分析項目 / 試料	P含有量 〔mg-P/g-担体〕	Ca含有量 〔mg-Ca/g-担体〕	比表面積 〔m²/g〕
未使用物	0.4	323	0.5＞
使用後未固着物	9.2	327	3.8
使用後固着物	17.2	327	6.0

表０９－０３　人工脱リン剤の調製のための担体の選定

	リン鉱石	活性炭	石灰石 （サンゴ化石）	天然ゼオライト （クリノプチロライト）
比表面積（m²/g）	15～20	1160	0.5＞	23.0
Ca 含有量	○	×	◎	△
リン含有量	○	×	×	×

表09－04　脱リン剤の調製条件

条件 / 脱リン剤	担体の種類	担体の摂取量		リン酸合浸処理条件と結果						アルカリ処理条件と結果		
		(mℓ)	(mℓ)	試薬	リン濃度 (mg/ℓ)	液量 (mℓ)	pH(－) 処理前	pH(－) 処理後	リン担持量 (mg-P/g-担体)	$Ca(OH)_2$濃度 (mg/ℓ)	液量 (mℓ)	pH (－)
S-11	天然ゼオライト	200	191	NaH_2PO_4	1,000	500	4.6	5.2	0.8	4,000	500	11.2
S-12	天然ゼオライト	200	195	NaH_2PO_4	1,500	500	4.6	5.0	1.1	6,000	500	11.7
S-13	天然ゼオライト	200	193	NaH_2PO_4	2,000	500	4.5	4.9	1.4	8,000	500	12.0
S-14	サンゴ化石	200	260	NaH_2PO_4	1,000	500	4.6	7.0	1.3	4,000	500	12.5
S-15	サンゴ化石	200	158	NaH_2PO_4	1,500	500	4.6	6.9	1.9	6,000	500	12.5
S-16	サンゴ化石	200	256	NaH_2PO_4	2,000	500	4.5	6.9	2.5	8,000	500	12.5
S-18	天然ゼオライト	200	194	NaH_2PO_4	4,000	500	4.5	4.7	2.2	16,000	500	12.5
S-20	天然ゼオライト	200	195	NaH_2PO_4	8,000	500	4.3	4.5	4.4	32,000	500	12.7
S-22	活 性 炭	200	88	NaH_2PO_4	1,000	500	4.7	6.5	2.9	4,000	500	12.1
S-26	天然ゼオライト	200	195	NaH_2PO_4	8,000	500	5.5	4.9	7.4	32,000	500	12.8
S-27	天然ゼオライト	200	195	NaH_2PO_4	8,000	500	6.5	6.4	7.7	32,000	500	12.8
S-28	天然ゼオライト	200	195	NaH_2PO_4	8,000	500	8.9	7.8	7.6	32,000	500	12.9
S-30	天然ゼオライト	200	195	※無処理	※無処理	※無処理	※無処理	※無処理	※無処理	32,000	500	12.7
S-33	天然ゼオライト	200	194	NaH_2PO_4	8,000	500	4.3	4.5	—	16,000	500	12.5

第10章 結　論

第１０章　結論

本研究においては，リン酸カルシウムの晶析反応を利用した下水中のリン除去法の基礎の確立とその実用化を目的として，①リン酸カルシウムの晶析反応に関連する複雑な諸因子の関係を実験的に検討し，②その反応の速度論的考察を行い，③実用のための基礎理論を明らかにした。加えて，④長期のプラント運転を行い，基礎研究の実用化を図るとともに，長期間の運転結果で得られた様々な現象を加えて，基礎的知見の妥当性を明らかにした。また，それらの結果に基づき，⑤晶析脱リン剤（種晶）のリン除去性能を物理化学的観点から検討し，晶析脱リン剤としての必要な特性を明らかにした。その知見から，⑥リン鉱石に代わる人工脱リン剤を開発した。

本研究の主要な成果をここに要約する。

第１章では，下水中のリン除去法の研究開発の現状を整理して考察し，本論文のテーマであるリン酸カルシウムの晶析反応を利用したリン除去法の既往の研究を述べ，本論文の目的および意義を明らかにした。そして本論文が 1) 水中のリンをリン酸カルシウムの結晶として析出させる過程の理論的考察と基本的反応条件（準安定域）の特定，ならびにリン酸カルシウムの析出反応に及ぼす種晶の効果についての検討と確認．2)種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する実験的検討．3)回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法についての基礎的検討．4)晶析装置の適切な設計のための脱リン反応についての速度的検討．5)固定層式晶析脱リン装置の実用化の検討．6)晶析脱リン反応に及ぼす水質因子の影響の明確化と必要な対応策の検討．7)種晶の性能劣化に関する現象の評価と劣化した種晶の賦活法に関する検討．8)人工脱リン剤（種晶）の開発．の諸研究から成ることを示した．

第２章では下水中のリンをリン酸カルシウムの結晶として析出させるための基本的反応条件について検討した。晶析操作は過飽和溶液中から結晶を析出させる反応操作である。晶析脱リン操作も同様な反応操作であり，操作過飽和度によって析出する結晶の性状が異なってくる。操作過飽和度が過溶解度を越えると，すなわち不安定域に入ると微小結晶が発生するが，溶解度と過溶解度の間の領域，すなわち準安定域では，溶液中にヒドロキシアパタイトの結晶（種晶）が存在すれば，溶液中の結晶の表面にヒドロキシアパタイトの結晶が成長するのみで新しい微小結晶は発生しない。

第２節では，下水 2次処理水中のリン酸イオンをカルシウムイオンと反応させて，リン酸カルシウムの結晶を析出させるための条件を検討した。リン濃度をP(mg/l)，カルシウム濃度をCa(mg/l)とするとリン酸カルシウムの過溶解度は次式で近似できた。

$\log(P) = 7.88 - 0.65 \cdot pH - \log(Ca)$

また，リン酸カルシウムの溶解度と，上式で示される過溶解度の関係からリン酸カルシウムの準安定域を特定した。さらに，ここで特定した準安定域の条件でヒドロキシアパタイトの粉末を種晶として添加すると，水中のリン酸イオンは晶析反応によって除去できることを明らかにした。したがって，特定した準安定域の条件で種晶添加法を用いて操作すれば，下水 2次処理水中のリンは種晶の成長現象によってのみ除去できることが明らかになった。すなわち，石灰凝析沈殿法（不安定域処理）でみられるような凝析反応生成物としての汚泥を発生させないでリンを除去することが可能であること明らかにした。

第３章では種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する実験的検討を行い，種晶のリン除去性能について考察した。さらに，得られた知見に基づいてリン酸カルシウム晶析法に用いる種晶選定の基準を設定した。

第２節では，リン酸カルシウムを主成分とする天然資源であるリン鉱石について，種晶としての検討を行った。最初にリン鉱石のリン除去性能について回分実験で検討した。その結果，リン鉱石は水中のリン酸イオンを吸着し，水中のリン酸イオン濃度をＰ(mg-P/l)とするとリン鉱石単位重量あたりのリンの吸着量ｑ(mg-P/g-リン鉱石)は

$q = k P^{0.48}$

のFreundlich型の吸着等温式で表せることを確認した。また，リン鉱石のリンの吸着量は水中のカルシウムイオン濃度の増加とともに増え，定数ｋはカルシウムイオン濃度の関数として表わされ，カルシウムイオン濃度をＣ(mg-Ca/l) とすると$k = C^{0.38}$の関係があることが分かった。したがって，リン鉱石のリン吸着量は次式によって表すことができた。

$q = C^{0.38} \cdot P^{0.48}$

また，粒径0.5 ～1.0mm に調整したヨルダン産リン鉱石を充填して行ったカラム通水実験結果からもリン鉱石のリン除去能は水中のカルシウムイオンの有無によって大きく影響されることを明らかにした。さらに，リン含有水にカルシウムイオンを連続的に添加しながらリン鉱石充填層に通水することによって，長期間にわたってリンを除去できることを明らかにした。これは，リン酸カルシウムの晶析反応によるリンの除去効果によるものと判断した。

つづいて，数種類のリン鉱石を種晶に用いて晶析脱リン実験を行い，脱リン効果におよぼす種晶の化学組成と物性の影響について比較検討した。リン鉱石は，フロリダ産 3種，モロッコ産，オーストラリア産，ヨルダン産各1種，計 6種について比較検討した。その結果より，リン鉱石を種晶として用いた場合のリン除去性能について次のような知見を得た。

(1)リンの除去効果は吸着反応によるものと晶析反応によるものがある。その内，吸着反応によるものは通水初期にのみ現れる。この期間は吸着反応と晶析反応が同時に進行することによって晶析反応のみの定常状態で得られるよりも高い除去率を達成できる。ただし，吸着反応と晶析反応が同時に進行する期間は限られており，その期間は比表面積の大きいものほど長い。

(2)リン鉱石の化学組成で，リン含有量に対するカルシウム含有量の質量比：Ca/Pはヒドロキシアパタイトの場合の2.15よりも高い値となっている。これは，炭酸カルシウムを含んでいるためである。また，Ca/P比が大きい値を示すものは通水初期の吸着反応が同時に進行する期間が長い。

(3)フッ素含有量が多いリン鉱石ほど通水初期，高除去率が達成できる。

第３節ではリン鉱石と同じくリン酸カルシウムを主成分とする動物の骨を空気の供給を断って加熱・炭化させた骨炭を種晶とした場合の検討を行ない，リン鉱石の場合と比較した。骨炭の主成分であるリン酸カルシウムの形態はリン鉱石の場合と同じくヒドロキシアパタイトであるが，結晶化度がリン鉱石の場合に比べて低く，比表面積は110㎡ /gとリン鉱石の比表面積：4.1 ～15.1 ㎡ /gに比べて著しく大きいという特徴がある。骨炭もリン鉱石と同様にリン酸カルシウム晶析反応の種晶として有効であることを確認した。骨炭を使用した場合はリン鉱石の場合に比べて通水開始初期の処理水リン濃度は高いが長期間にわたって安定したリン除去効果を示した。

リン鉱石と骨炭の種晶としての比較検討結果からリン酸カルシウム晶析法に用いる有効な種晶として次のような条件が必要であることを設定した。

(1)種晶としてはリン鉱石，骨炭のいずれも使用可能。

(2)品質としては，できるだけ比表面積の大きいものが良い。

(3)リン含有量に比べてカルシウム含有量の比がヒドロキシアパタイトの理論値：2.15よりも大きく，フッ素含有量の大きいものが良い。

(4)リン鉱石の場合には，フッ素含有量の多いものが良い。これは，ヒドロキシアパタイト：$Ca_5(OH)(PO_4)_3$ よりも溶解度の小さいフルオロアパタイト：$Ca_5F\cdot(PO_4)_3$ を含んでいるための効果と判断した。

第４章では，第２章の晶析反応条件の検討結果と，第３章の種晶の物理化学的性質とリン除去性能の検討結果を基に，リン酸カルシウムの晶析反応を利用して下水２次処理水中のリンを除去する方法として，回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法について装置化のための基礎的検討を行った。

第２節では第２章の晶析反応条件の検討結果と化学工業の分野で知られている晶析反応操作条件を参考にして描いた晶析脱リン操作の概念を示し，従来の凝析沈殿法（不安定域処理）の場合のような汚泥を発生させずにリンを除去するための反応装置の下水２次処理水への適用性を考慮した理論的考察を行い，回分式と連続式装置について検討した。その結果，小規模用の場合には回分式晶析脱リン法も有効と考えられたが，下水処理場などに大規模に適用する場合には工程管理上からも連続式晶析脱リン法が望ましいと判断した。

第３節では連続式晶析脱リン法について検討した。連続式晶析脱リン装置の形式には，種晶を固定した固定層方式と，種晶を流動化させる流動層方式が考えられる。下水活性汚泥処理水への適用を考えると，含まれている懸濁物質（SS）の影響も考慮する必要がある。流動層方式とした場合はSS共存下で晶析を行うこととなる。晶析脱リン法は過飽和条件で種晶と接触させ，種晶表面に結晶を析出させることによってリンを除去するのが最も大きな特徴である。過飽和条件でSSが共存するとSSが結晶成長の一種の核となり，種晶表面への結晶の析出を阻害すると推測した。一方，粒状種晶を充填した固定層方式とすると晶析脱リン反応の他に沪過作用も期待できるため，本研究では固定層式晶析脱リン法の検討を行った。その結果，種晶の粒径を下水の高度処理に適用している沪過装置の沪過砂程度の粒径（0.5 ～1.0㎜ ）とした固定層方式とすることによってリンの除去と同時にSSの除去も可能となることを明らかにした。

第５章では，晶析脱リン装置の適切な設計のために，反応速度的検討を行った。

第２節では晶析脱リン反応の反応次数と総括容量係数：K_{La}について，回分法と連続法による実験結果から検討した。回分実験結果から，対象水中のリン濃度が 1～2㎎/l の場合，晶析脱リン反応は１次式で近似でき，総括容量係数をK_{La}（kg-P/kg-脱リン剤・ΔC ・h ），脱リン剤量をW（kg- 脱リン剤），反応溶液量をV（kg-soln ），溶液中のリン濃度をC（kg-P/kg-soln），ヒドロキシアパタイトの溶解度にもとづくリンの飽和濃度をC_s（kg-P/kg-soln）とすると次式で表せることができた。

$$dC/dt=-K_{La}\cdot W(C-C_s)/V$$

また，連続法によるカラム通水実験結果から，カラムに充填した脱リン剤量をW（kg- 脱リン剤），通液量をF（kg-soln/h ），カラム入口リン濃度をC_o（kg-P/kg-soln），カラム出口リン濃度をC_e（kg-P/kg-soln）とすると

$$\ln(C_e/C_o)=(W/F)\cdot K_{La}$$

の関係が得られる。したがって，カラム通水試験の入り口と出口のリン濃度を測定することによりK_{La}を求めることができる。

第３節では水温と脱リン反応速度の関係を，合成水を用いたカラム通水実験により検討し，K_{La}と水温の関係を求めた。その結果，水温のK_{La}に対する影響は次式で表すことができた。

$$K_{La}\propto \exp(-7900/T)$$

下水の活性汚泥処理水に晶析脱リン法を適用する場合，四季の水温変動で処理水のリン濃度が変動する。したがって，目標とする処理水質を得るためには，対象水の水温変動を考慮して安全率をみた設計をするか，対象水の温度に応じて操作過飽和度を変える方式の選定が必要となることを明らかにした。

第４節では回分実験とカラム通水実験結果からK_{La}とpHの関係について検討した。K_{La}の対数とpHの間には直線関係が成立し，次式で表すことができる。

$K_{La} \propto \exp(1.44 \times pH)$

第５節では下水処理場の活性汚泥処理水を対象に実施した，処理水量 240 m^3 /d（SV：2/h，LV：1.3m/h）規模の装置による実証的研究の長期連続通水実験結果を解析してK_{La}の経時変化を求めた。さらに，生活廃水を対象として世界で初めて実装置化した処理水量 480 m^3 /d（SV：2.2/h，LV：3.7m/h，2塔直列式）規模の晶析脱リン装置の長期運転結果からもK_{La}の経時変化を求めた。この場合のK_{La}値は，先に求めたK_{La}と水温の関係ならびにK_{La}とpHの関係式から水温とpHの影響を補正し，水温が20℃，pHか9 の場合に換算して整理し，K_{La}が通水倍量の増加とともに単調減少していく傾向を明らかにした。通水倍量をN(BV)，C，m を定数とするとK_{La}の変化を次式で表せる。

$K_{La} = C \cdot N^{m}$

したがって，K_{La}の減少速度をべき指数 mの値で評価できる。下水処理場の活性汚泥処理水を対象にした場合の結果では m＝－0.785 となり，生活廃水を対象として場合の結果では m＝－0.620 となった。なお，その他の下水処理場での試験結果をも含めると，この数値は－0.546～－0.785 の範囲にあった。適用する水質の違いによってK_{La}の減少速度が異なってくる原因は水質の違いによって結晶表面の汚染状態が異なってくるためと推測した。水質の影響については第７章でさらに詳しく検討し考察した。

第６章では，粒状の種晶を充填した固定層方式による脱リン実験を行い，種晶粒径の影響，通水速度（SV）の影響，対象水中の懸濁物質（SS）の影響，リン濃度の影響，種晶充填層の洗浄の影響などについて明らかにした。また，晶析反応操作条件と晶析率の関係についても検討した。更に，50 m^3 /d規模と240m^3 /d規模のパイロットプラントにより装置の運転操作性と処理効果を確認し，固定層式晶析脱リン装置の実用化の検討をおこなった。

第２節では固定層式晶析脱リン装置の水流方向が晶析脱リン反応速度に与える影響を種晶の粒径分布や洗浄操作について検討した。固定層式晶析脱リン装置では対象水中のSSは種晶充填層の沪過効果で除去されるため，種晶充填層に捕捉されたSSを排出するための洗浄操作が必要である。種晶の充填層は上向流の洗浄操作によって成層化され，微細結晶ほど上部に位置することになる。常に，晶析脱リン反応速度が大きいことが期待できる粒径の小さい種晶と最後に接触することになる上向流式が望ましいと判断して，カラム通水実験による上向流式晶析脱リン装置の実用化のための検討を行った。

２．１節では，粒径の異なるフロリダ産リン鉱石PR-2を用いて晶析脱リン実験を行い，用いた種晶の平均粒径と処理水中のリン濃度の関係を求め，粒径が小さい種晶の方が比表面積が大きくリンの除去性能が高くなる関係を得た。

２．２節では，種晶充填層に通液処理する際の通水速度（SV）が処理水のリン濃度に与える影響をカラム通水実験で検討し，接触時間と処理水リン濃度の関係を経験式で表現した。さらに，SVの異なる条件での実験結果から第５章で得られた次式を用いてK_{La}を求めた。

$\ln(C_e / C_0) = (W / F) \cdot K_{La}$

その結果，SVの異なる条件での実験結果から求めたK_{La}の値がほぼ一定となった。このことより，晶析脱リン反応の進行は表面晶析段階が支配的となっていることが明らかになった。

２．３節では，下水の活性汚泥処理水中のSSが晶析脱リン反応に及ぼす影響を把握するための検討を行った。あらかじめ砂沪過した後に晶析脱リン操作を行う処理方式と，晶析脱リン操作と同時にSSの除去を行う直接晶析脱リン沪過法の比較実験を行い，両方式について比較検討した。その結果，両方式の処理水のリン濃度の差はほとんど無く，SSの同時除去による脱リン効果への悪影響は認められず，下水の活性汚泥処理水を直接晶析脱リンする方式が適用できることを明らかにした。

２．４節では，晶析脱リン法における原水リン濃度の影響を考察し，リン濃度が変動する場合においても第２章で特定した晶析脱リン反応条件（準安定領域）で，種晶と接触させるためにリン濃度を平滑化する処理法について検討した。その結果，原水リン濃度の変動が著しい条件で晶析脱リン法を適用する場合，晶析工程の前処理として活性アルミナやリン鉱石のようなリン吸着剤の充填層に接触させると，リン吸着剤のリン吸脱着現象によって，晶析工程へ流入するリン濃度を平滑化できることを明らかにした。このリン濃度の平滑化処理法と組み合わせることにより晶析工程の反応条件の設定が容易となり，安定した晶析脱リン効果を達成することができ，晶析脱リン法の適用可能対象を拡大できる。

２．５節では，種晶充填層中に捕捉されたSSの蓄積を除くため，流動化による充填層の洗浄を行う際の洗浄水中のリン濃度の影響について検討した。その結果，次のことが明らかになった。①処理水のリン濃度よりも高い濃度のリンを含む水で洗浄した場合はリンが種晶に吸着される。②晶析操作時には種晶充填層でリンが除去されるため，充填層出口側の種晶は洗浄時に接触したリン濃度よりも低いリン濃度の水と接触することになる。この際，種晶のリン吸着平衡の濃度条件が異なり，その影響で，吸着したリンの脱着現象が起り，見掛上晶析脱リン効果が低下する。したがって，リン鉱石を種晶に用いる晶析脱リン法で安定した処理効果を持続させるためには，リン濃度の低い処理水を用いて洗浄する必要があることを明らかにした。

第３節では，晶析反応の操作条件と晶析率の関係をカラム通水実験で検討した。第２章で求めたリン酸カルシウムの過溶解度を示す経験式：$\log(P)=7.88-0.65\cdot pH-\log(Ca)$ の関係から求められる過溶解度線に隣接する条件で操作した場合はいずれもリンの除去率と晶析率がほぼ同じになり，リン除去率で81～83%，晶析率で98%の値となった。また，上記経験式の係数7.88をK_oとした次式：

$$K_o=\log(P_o)+\log(Ca_o)+0.65\cdot pH$$

より求めたK_oの値が晶析反応操作条件における過飽和度の指標となることを実験的に確認した。K_oの異なる条件で実施した一連の実験結果から，平均リン濃度が３～4mg/l と予測されている下水の活性汚泥処理水に晶析脱リン法を適用した場合，第２章で特定した晶析反応条件に基づいて操作することによって，リンの大部分を晶析反応で除去できることを明らかにした。

第４節では，実験室でのカラム通水実験結果から得られた知見に基づき，50 m^3 /d規模と 240 m^3 /d規模の上向流式晶析脱リン装置を設計し，水質の異なる 2カ所の下水処理場に設置して実証実験を行った。本実証試験では大規模な施設への本方式の適用に当たっての装置面の検討がなされ，①流入下水の水質変動の処理水質への影響，②長期間の連続運転における処理水質の安定性，③リンの収支，などを中心に設計要因について評価した。晶析反応を適切に進行させるための条件制御は，実験では$CaCl_2$ 水溶液とNaOH水溶液を用いて行ったけれども，実装置では経済面から$Ca(OH)_2$ 溶液を用いるのが実用的である。総アルカリ度が80～120mg/l の一般的な下水の活性汚泥処理水を対象とする場合，第２章で特定した過溶解度線に隣接した条件とするための$Ca(OH)_2$ の添加量は40～50mg/lとなる。また，$Ca(OH)_2$ 溶液の添加によってSS濃度が高くなりSS負荷量が増加するが，24時間通水後の損失水頭は10cm以下で，装置運転上の問題はない。

50 m^3 /d規模のパイロット・プラントによる200 日間の連続運転結果ならびに240m^3 /d規模のパイロット・プラントの 2年間の連続運転結果から本法は原水リン濃度の経時変化や経日変動にもかかわらず安定したリン除去性能を示し，リンと同時にSSも安定して除去できることを実証した。また，晶析法は運転操作条件によってリンの除去率と種晶表面に析出する晶析率の割合が異なってくるため，原水水質，特に原水のリン濃度の変動幅を考慮して，第２章で求めた過溶解度曲線に添うようにカルシウム濃度とpH条件を設定することが有効な運転操作を行うために必要なことを示した。

第７章では，晶析脱リン反応におよぼす水質因子の影響について検討した。特に，アルカリ度（特に重炭酸イオン），硫酸イオン，マグネシウムイオン，およびフッ素イオンの影響について，回分実験とカラム通水実験の両面から検討し，リン酸カルシウムの結晶成長の観点からその影響を考察した。

第２節ではアルカリ度の影響について評価し，アルカリ度成分（特に重炭酸イオン）の増加は脱リン反応速度を低下させることを明らかにした。アルカリ度の影響は種晶に用いたリン鉱石に含まれる炭酸カルシウム成分と液側のアルカリ度成分との間のイオン置換反応や，次式に示すリン酸カルシウムと炭酸カルシウムの生成反応が相互に影響しあっていることを明らかにした。

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

対象水のアルカリ度が250mg/l 以上の場合はリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）の生成反応の他に炭酸カルシウムの生成反応も同時に進行するが，それ以下の場合にはリン酸カルシウムの生成反応が優先して進行していることが明らかになった。

第３節では硫酸イオンの影響について評価し，硫酸イオンもアルカリ度成分の場合と同様に脱リン反応速度を低下させるがpHを 9程度まで高めて通水することによってその阻害を少なくできることを明らかにした。

第４節ではマグネシウムイオンの影響について評価し，マグネシウムイオンの場合も脱リン反応を低下させることを確認した。この場合はカルシウムイオン濃度を大幅に高めることによって阻害を少なくできることを明らかにした。

第５節ではフッ素イオンの影響について検討し，フッ素イオンは脱リン反応の促進効果があり，処理水中のリン濃度をより低くしたい場合や，マグネシウムイオンなどの反応阻害物質を含む場合に添加すれば，脱リン効果を高めることを明らかにした。

第８章では，第５章第４節と第７章で実施した本法の長期間の連続通水実験で観察された種晶の性能劣化原因について考察し，加えて，性能の劣化した種晶の賦活法の開発を行った。

第２節では，種晶の表面がスライムなどの付着により汚染されて脱リン性能が低下することを予測し，スライム防止に通常使用されている塩素処理法の効果を検討した。その結果，塩素処理法は，スライムなどの有機物汚染が主因となっている場合に有効であることを明らかにした。実施の方法には①塩素濃度数mg/l程度となるように連続的に添加して有機物汚染を防止する方法，②塩素含有液を用いて定期的に洗浄を行う方法，③性能の劣化した種晶を高濃度の塩素含有液で処理する方法のいずれも有効である。しかし，①の連続的な添加法は下水活性汚泥処理水中のアンモニアとのクロラミン化反応による有効塩素の消費が考えられる。実用的には②を実施しながら③を実施していくのが効果的である。

第３節では，消石灰処理法について検討した。本法は次式に示す反応でリン酸カルシウム(Octacalcium phosphate)の結晶を熟成処理することを狙った方法である。

$Ca_4H(PO_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + H_2O$

消石灰処理法はマグネシウムイオンの共存によってヒドロキシアパタイトの結晶成長が阻害されている場合の賦活処理法として有効である。

第４節では，酸性溶液処理法について検討した。本法は結晶表面を一部溶解して結晶表面の活性点を増加させて賦活する方法である。賦活処理に伴って高濃度のリンを含む廃液が発生するが，顕著な賦活効果を達成できる。

第５節では加熱処理法について検討した。加熱処理法は有機物の燃焼除去による賦活効果と結晶成長による賦活効果が同時に期待できる方法，賦活効果が大きく有効な方法である。

第６節では，種晶表面に付着した色度成分をリン酸水素ナトリウム水溶液や炭酸水素ナトリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液を用いて抽出除去する方法について検討した。本法は，対象水中に色度成分を含む場合の脱リン性能の劣化対策として有効であることを明らかにした。

第９章では，第３章の種晶の物理化学的性質とリン除去効果を対比して行った検討から得られた知見に基づき，脱リン性能の良い脱リン剤（種晶）を安定して確保することを目的に人工脱リン剤の開発を行った。

第２節では，リン鉱石を脱リン剤に用いた場合の結果について考察し，人工脱リン剤調整方法の基本的な考えを明らかにした。すなわち，比表面積の大きい多孔質粒状担体の表面に結晶化度の低いリン酸カルシウムの結晶を担持させることによって，脱リン性能の良い脱リン剤を調整できると考えた。

第３節では，国産資源として今後の有効利用が期待されるサンゴ化石と，従来からリンの吸着剤として知られている活性アルミナについてリン除去性能を評価し，リン鉱石の場合と比較検討した。その結果，サンゴ化石はリン鉱石や活性アルミナの場合に比べて特異なリン除去特性を示し，サンゴ化石をリン含有水と接触させるとリンを捕捉し，この捕捉反応に伴ってサンゴ化石の比表面積が増加する現象を見出だした。また，リンを捕捉したサンゴ化石をＸ線回折法で分析した結果，サンゴ化石の表面にヒドロキシアパタイトの結晶が析出していることを確認した。さらに，リンを捕捉したサンゴ化石は晶析脱リン剤としての性能を発揮することを明らかにした。

第４節では，人工脱リン剤の調製条件の検討を行った。その結果，人工脱リン剤調製のための母材としては，サンゴ化石や天然ゼオライトが使用できること，特に天然ゼオライトを用いた場合に実用的に十分と思われる処理性能を示す脱リン剤を調製できることを明らかにした。さらに，調製した脱リン剤の脱リン性能は，リン酸イオンの担持処理を行う際のリン酸ナトリウム水溶液のpHや，水酸化カルシウム水溶液による処理時の水酸化カルシウムの量によって影響されることも明らかにした。

第５節では，人工脱リン剤の脱リン性能の持続性について評価し，天然ゼオライトを母材に用いて調製した人工脱リン剤は，長期間にわたって安定した処理性能を示すことを長期間の連続通液実験結果から明らかにした。

以上，本研究は，下水 2次処理水中のリンを除去する新しい高効率の処理技術の開発と実用化を目的とし，リン酸カルシウムの晶析反応を利用した脱リン法について，諸要因を工学的に解明したものである。すなわち，リン酸カルシウムの晶析反応に関連する諸因子の関係を実験的に検討し，その反応の速度論的考察を行い，実用のための基礎理論を明らかにした。続いて，長期のプラント運転を行い，基礎研究の実用化を図り基礎的知見の妥当性を確認した。また，晶析脱リン剤（種晶）のリン除去性能を物理化学的観点から検討し，晶析脱リン剤としての必要な特性を明らかにした。さらに，その知見からリン鉱石に代わる人工脱リン剤を開発した。

謝辞

本論文の作成にあたり，終始，多大の懇切なるご指導と有益なご教示をいただいた北海道大学工学部衛生工学科丹保憲仁教授に深く感謝いたします。

また，本研究を進めるにあたり，多大のご指導とご教示をいただいた北海道大学岡本剛名誉教授（元・栗田工業株式会社技術顧問），早稲田大学理工学部豊倉賢教授に厚くお礼申しあげます。

本研究の遂行と論文の作成にあたり，ご理解とご支援をいただいた高岡清社長，美坂康有顧問に深く感謝いたします。

また，本研究を進めるにあたり，終始ご指導とご鞭撻をいただいた関川泰弘常務取締役，後藤忠一部長，また，多大のご協力をいただいた安部脩部長，沢田繁樹チームリーダはじめ関係各位に深く感謝いたします。

また，最後になりましたが，本研究着手のきっかけを与えていただき，終止ご声援いただいた元・栗田工業株式会社顧問・岡崎稔氏に心より感謝いたします。